

Sur la fluorescence des corps purs

THESE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le 23 Décembre 1935

PAR

ROGER NOEL

PHARMACIEN

INTERNE DES HOPITAUX DE MONTPELLIER

*Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
de Montpellier (Mention Pharmacie)*

JURY

MM. CANALS, *Professeur, Président.*

ASTRUC, *Doyen*

MOUSSERON, *professeur.*

assesseurs.

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA PRESSE
Rue Jardin-Martel
1935

SUR LA FLUORESCENCE DES CORPS PURS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ERRATA

Lire PROPIONIQUE page 60

» MÉTHYL 2 PROPANOÏQUE

» $\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{COOH} \dots \dots \dots \text{» } 61$

» PENTANOÏQUE

» $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH} \dots \text{» } 62$

» MÉTHYL 2 BUTANOÏQUE 4

» $\text{CH}^3 - \underset{\text{CH}^3}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}^2 - \text{COOH} \dots \dots \text{» } 62$

» PROPANOL 1 $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{OH} \dots \dots \text{» } 66$

» PROPANOL 2 $\text{CH}^3 - \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}^3 \dots \dots \dots \text{» } 77$

Sur la fluorescence des corps purs

THESE

présentée et publiquement soutenue
devant la Faculté de Pharmacie de Montpellier

le Décembre 1935

PAR

ROGER NOEL

PHARMACIEN

INTERNE DES HOPITAUX DE MONTPELLIER

*Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université
de Montpellier (Mention Pharmacie)*

JURY

MM. CANALS, *Professeur, Président.*

ASTRUC, *Doyen*

MOUSSERON, *professeur.*

assesseurs.

MONTPELLIER
IMPRIMERIE DE LA PRESSE
Rue Jardin-Martel
1935

Faculté de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. A. ASTRUC (O *, I. P. *)	.. Doyen.
A. JUILLET (I.P. *)	.. Assesseur.
LEBLAYE (A. *)	.. Secrétaire.

PROFESSEURS

MM. A. ASTRUC (O. *, I. P. *)	.. Pharmacie galénique et industrielle.
HOLLANDE (I. P. *)	.. Zoologie et Microbiologie.
A. JUILLET (I. P. *)	.. Botanique et Matière médicale.
A. FAUCON (O. *, I. P. *, *	
C. ✕, G. O. ✕)	.. Pharmacie chimique.
E. CANALS (I. P. *)	.. Physique.
N. MOUSSERON	.. Chimie organique.
N	.. Chimie analytique et toxicologie.
N	.. Chimie minérale.

DOYEN HONORAIRE

G. MASSOL (*, I. P. *)

PROFESSEUR HONORAIRE

MM. F. JADIN (*, I. P. *),

Doyen de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg

CHARGES DE COURS

MM. A. ASTRUC (*, I. P. *)	.. Hydrologie.
HOLLANDE (I. P. *)	.. Zoologie.
A. JUILLET (I. P. *)	.. Botanique.
A. FAUCON (O *, I. P. *, *	
C. ✕, G. O. ✕)	.. Fonctions en chimie organique.
MOUSSERON	.. Chimie biologique.
P. JAULMES	.. Chimie analytique.
MOYE, prof. Faculté de Droit	
(* , I.P. *)	.. Législation pharmaceutique.
N	.. Toxicologie.

AGREGE

P. CASTEL	.. Chargé d'Agrégation.
-----------	-------------------------

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. L. FARRE (I. P. *)	.. Chimie et Pharmacie.
DAUBIAN-DELISLE (*, I.P. *)	.. Physique.
SUSPLUGAS	.. Histoire naturelle.

Nota. — La Faculté de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.



A MON PERE ET A MA MERE

A MA SŒUR

MEIS ET AMICIS

R. N.

A MON PRESIDENT DE THESE

MONSIEUR LE PROFESSEUR CANALS
PROFESSEUR DE PHYSIQUE ET DE CHIMIE PHYSIQUE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

A MONSIEUR LE DOYEN ASTRUC
PROFESSEUR DE PHARMACIE GALÉNIQUE ET INDUSTRIELLE
A LA FACULTÉ DE PHARMACIE
OFFICIER DE LA LÉGION D'HONNEUR
MEMBRE CORRESPONDANT DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

A MONSIEUR LE PROFESSEUR MOUSSERON
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA FACULTÉ DE PHARMACIE

A MES MAITRES

R. N.

AVANT-PROPOS

Je ne saurais dire ici tout ce que je dois à M. le Professeur CANALS. Après m'avoir accordé sa bienveillance au cours de mes études il a bien voulu m'accepter dans son laboratoire pour me permettre d'y poursuivre les modestes recherches que je présente aujourd'hui. Pendant tout le temps passé à ses côtés il n'a cessé de me prodiguer, outre ses encouragements et ses conseils éclairés, les marques de sa sympathie et de sa bonté. J'assure lui garder toujours ma profonde et très sincère gratitude.

Je suis reconnaissant à M. le Doyen ASTRUC de son estime à mon égard et du grand honneur qu'il me fait en prenant place dans ce jury.

M. le Professeur MOUSSERON me donne une dernière preuve de l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné. Je l'en remercie et le prie de croire à ma gratitude.

J'exprime à tous mes Maîtres de la Faculté de Pharmacie mes sentiments reconnaissants.

M. PEYROT, Pharmacien supérieur, Préparateur à la Faculté, ne m'a pas ménagé ni son temps ni sa peine. Son dévouement et ses conseils sont pour beaucoup dans l'élaboration de ce travail. Je suis heureux de l'en remercier bien vivement.

Que M. IRISSOU, Pharmacien-chef des Hospices, trouve ici l'hommage de ma respectueuse sympathie.

INTRODUCTION

Par la méthode basée sur le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides, MM. CANALS et PEYROT ont pu déterminer des fluorescences très faibles.

Dans l'étude des solutions très diluées de sulfate de quinine, notamment, ces auteurs ont pu déceler ce sel d'alcaloïde lorsqu'il se trouvait en solution de concentration 10^{-9} , ce qui prouve la grande sensibilité de ce procédé.

Il nous a paru intéressant, dans ce cas, de rechercher, si certains corps *purs* qui sont habituellement considérés comme non fluorescents, ou tout au moins dont la fluorescence n'a pas été remarquée par les méthodes ordinaires, ne présentaient pas néanmoins ce phénomène.

Le présent travail a pour but l'étude, dans cet ordre d'idées, de corps chimiquement purs et relativement simples (acides et alcools de la série grasse, éther, eau, etc...)

Dans la première partie nous donnons des généralités sur la fluorescence. Dans la seconde, nous définissons le facteur de dépolarisation et nous en décrivons le principe et les moyens de mesure, le montage expérimental et son application à la détermination des traces de fluorescence selon la méthode du déplacement de l'écran.

Après avoir rappelé que les chiffres obtenus ne sont vala-

bles que si la lumière de fluorescence est dépolarisée et qu'il n'y a pas d'action perturbatrice de raies ou bandes RAMAN, nous donnons la description du montage utilisé pour l'étude des spectres de diffusion, de l'état de polarisation de la lumière de fluorescence et des raies RAMAN.

Nous indiquons ensuite les résultats de nos expériences sur la fluorescence des corps étudiés en même temps que nous faisons quelques remarques sur le facteur de dépolarisation proprement dit et l'anisotropie optique des molécules.

Nous essayons enfin de tirer quelques conclusions entre la constitution chimique des corps et leur fluorescence.

PREMIERE PARTIE

DE LA FLUORESCENCE

CHAPITRE PREMIER

LOI DE STOKES

DÉFINITION. — Si l'on place une cuve à faces parallèles remplie d'une solution sulfurique de sulfate de quinine sur le trajet d'un faisceau lumineux, formé de rayons invisibles, ultra-violets par exemple, le liquide s'illumine en émettant des radiations bleues de plus grande longueur d'onde que celles qui ont provoqué le phénomène. La coloration bleue ainsi produite disparaît dès qu'on supprime la lumière excitatrice. On dit que la solution de quinine présente de la fluorescence (1).

(1) Il ne faut pas confondre la fluorescence avec l'opalescence qui, à première vue, lui ressemble beaucoup. Le lait, par exemple, vu sous une assez grande épaisseur, et éclairé par des radiations convenables peut présenter une teinte légèrement bleutée. Mais, dans l'opalescence, il n'y a pas changement de fréquence et le phénomène n'est pas sélectif vis-à-vis des radiations excitatrices.

Avec certains corps, le sulfure de zinc par exemple, on observe un phénomène analogue. Mais l'émission de lumière secondaire continue encore quelque temps après l'enlèvement de la source d'irradiation. On dit qu'il y a, dans ce cas, phosphorescence.

Cette distinction entre les deux phénomènes n'est généralement pas admise par tous les auteurs, ou est jugée insuffisante. Certains ont dit que la différence était surtout constituée par le fait que la phosphorescence avait une durée d'émission plus grande que celle des fluorescences. Mais, F. PERRIN a montrée que l'inverse pouvait se produire.

On admet que la distinction repose principalement sur ce que dans la phosphorescence l'énergie lumineuse absorbée ne peut être réémise que par emprunt d'énergie au milieu extérieur.

Les deux phénomènes sont désignés parfois sous le mot général de photoluminescence.

La fréquence moyenne des radiations de fluorescence est inférieure à celle des radiations excitatrices, ce qui constitue la loi de STOKES.

Il peut y avoir cependant quelques radiations de fréquence supérieure mais toujours en très faible proportion.

THÉORIE QUANTIQUE DE LA FLUORESCENCE. — D'après la théorie quantique, la fluorescence résulte d'absorptions et d'émissions successives.

Les molécules de la substance fluorescente, de l'état normal où elles existent lorsqu'elles sont en équilibre isotherme, à la température ordinaire, passeraient par suite de l'action des radiations lumineuses convenables, à un état activé, en absorbant de l'énergie.

A ce moment, les molécules à l'état activé ne seraient plus influencées par les radiations incidentes; mais elles possèderaient la propriété de revenir spontanément à l'état nor-

mal en émettant l'énergie absorbée lors de l'activation, soit sous forme de lumière, soit sous forme de chaleur.

La fluorescence serait due à l'ensemble de telles émissions.

Autrement dit, l'énergie est émise sous forme de quanta de lumière. Chaque quanta porte avec lui l'énergie :

$$W = h N$$

N étant la fréquence de l'onde incidente qui l'accompagne et h la constante de PLANCK ($6,5 \times 10^{-27}$).

Après avoir absorbé ce quantum de valeur $W = h N$, la matière réemet un autre quantum de valeur $W' = h N'$.

On conçoit que W' soit plus petit que W . Par conséquent, la fréquence N' de l'onde réémise doit être inférieure à la fréquence N de l'onde incidente.

Cette théorie quantique satisfait donc pleinement la loi de STOKES.

L'absorption et l'émission de lumière sont séparées par une durée de valeur moyenne égale à la durée de la vie moyenne d'une molécule à l'état activé.

F. PERRIN a montré que cette vie moyenne doit être brève et que la proportion des molécules activées doit rester faible, même dans le cas d'un éclaircissement intense.

CHAPITRE II

PRODUCTION ET MESURE DE LA FLUORESCENCE

LUMIÈRE DE WOOD. — On sait que le spectre solaire se compose de radiations visibles allant du rouge au violet et de radiations invisibles: les infrarouges du côté des grandes longueurs d'onde et les ultra-violettes du côté des courtes.

Le spectre visible va approximativement de 7.200 Å pour le début du rouge à 3.900 Å pour la fin du violet.

Les rayons ultra-violets ont des longueurs d'onde allant de 4.000 à 3.000 Å.

On a reconnu que la fluorescence de la plupart des corps est particulièrement susceptible d'être excitée par une certaine région de l'U.V. correspondant aux longueurs d'onde de l'ordre de 3.650 Å.

Cette région, isolée au moyen d'écrans spéciaux (écran de Wood) ou de filtres, constitue ce qu'on appelle la lumière de Wood.

On obtient cette lumière par des lampes en quartz à vapeur de mercure. La vapeur de mercure, en effet, émet en grande abondance des radiations ultra-violettes. Le quartz laisse passer celles-ci à partir de 2.200 Å, contrairement au verre ordinaire qui les absorbe.

Il existe, dans le commerce, beaucoup de modèles de ces lampes.

MOYENS D'UTILISATION DE LA LUMIÈRE DE WOOD. — Habituellement, le corps à étudier est soumis directement à la lumière ultra-violette filtrée ou non.

Pour les liquides on utilise surtout trois méthodes:

1° La méthode à la goutte qui consiste à déposer une goutte de liquide sur une plaque que l'on soumet ensuite à la lumière incidente;

2° Celle par capillarité, préconisée par DANCKWORT, dans laquelle on trempe dans la substance une feuille de papier qui s'imprègne du corps à examiner et sur laquelle se détachent, par irradiation, des zones de couleurs caractéristiques;

3° On peut aussi mettre le liquide sous forme d'émulsion.

Dans les trois cas on note la couleur émise par fluorescence. Mais ces observations qualitatives présentent de grands inconvénients: d'une part, elles reposent sur une appréciation de couleur qui dépend trop à la fois et des conditions de l'expérience et des expérimentateurs eux-mêmes; d'autre part, les couleurs de la fluorescence peuvent être très voisines et facilement confondues.

D'où la nécessité de modifier ce moyen grossier d'étude. GUYOT a pensé porter une amélioration en utilisant un atlas de couleur; mais cette méthode reste toujours peu sûre.

L'emploi d'un photomètre permet une précision plus grande de la technique de GUYOT.

La teinte de la fluorescence est toujours comparée à celle d'un échantillon de l'atlas. Différents appareils sont utilisés dans ce procédé: le comparateur RIPERT-BERNHEIM, le fluoroscope de DESHA et DHERÉ. Toutefois la comparaison des couleurs par l'œil reste toujours incertaine.

C'est pourquoi on a utilisé l'œil artificiel que constitue

une cellule photo-électrique; la cellule est placée en relation avec des cupules destinées à contenir le corps à étudier et on compare avec un échantillon type. Par la lecture des déviations d'un galvanomètre on peut ainsi mieux apprécier la couleur de la fluorescence.

La sphère d'ULBRICHT repose sur ce principe.

L'introduction des méthodes spectrométriques dans l'étude des lumières de fluorescence a fait faire à celle-ci des progrès considérables.

MÉTHODES SPECTROMÉTRIQUES. - On examine ou on photographie les spectres de fluorescence dont on mesure les intensités à l'aide de photomètres.

BAYLE et FABRE, par l'emploi du spectrophomètre d'YVON ont cherché à caractériser et comparer les alcaloïdes par leurs spectres de fluorescence visibles, étalonnés en longueur d'onde; cette fluorescence visible étant définie au moyen d'une courbe de répartition de l'intensité lumineuse dans le spectre, la lumière solaire étant prise comme lumière blanche et les intensités étant rapportées à la sensation qu'elles produisent sur l'œil humain.

Le spectre de fluorescence du corps observé au spectrophotomètre est ainsi comparé au spectre d'une source de lumière blanche étalonnée par rapport au soleil.

On construit ensuite une courbe, donnant pour chaque longueur d'onde, le rapport de l'intensité de la lumière de fluorescence à celle de la lumière blanche. La courbe donne les intensités de fluorescence pour chaque radiation du spectre.

On utilise, d'autre part, la courbe de visibilité de l'œil humain construite par COBLENTZ et EMERSON.

En multipliant les ordonnées de la première courbe par les ordonnées correspondantes de la seconde, on obtient une courbe résultante donnant les valeurs relatives de tou-

tes les radiations de la lumière de fluorescence. L'aire de la courbe est proportionnelle à l'intensité lumineuse totale émise par le corps fluorescent.

ANDANT envoie sur la substance à étudier un faisceau intense de radiations monochromatiques et photographie le spectre de fluorescence ainsi excité. Il passe ensuite de ces spectres à des courbes, au moyen du microphotomètre enregistreur. Il repère en longueur d'onde le début et la fin des spectres et la position du maximum d'intensité dans le spectre de fluorescence ou dans chaque bande. Ces courbes donnent l'allure de la variation qualitative de l'énergie lumineuse dans le spectre de fluorescence, comparée à celle du spectre d'un autre corps pris pour étalon.

Ces méthodes parfois longues et délicates ne permettent pas d'apprécier de faibles traces de fluorescence. Elles ne peuvent s'appliquer qu'à des corps présentant le phénomène avec une certaine intensité. C'est qu'en effet, non seulement elles ne permettent pas de déterminer d'une façon précise les valeurs quantitatives de ces traces, mais encore, très souvent, elles les laissent passer inaperçues.

La détermination de la fluorescence des corps purs est donc impossible à établir avec ces procédés.

Cette détermination, qui est le but de notre étude, nécessite donc une méthode notablement plus sensible et qui a été celle utilisée par MM. CANALS et PEYROT. Il convient donc d'indiquer ici, comme dernier moyen de déceler la fluorescence, le *facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides*; cette méthode qui est à la base de nos recherches, sera décrite plus loin avec détails.

CHAPITRE III

INFLUENCES DIVERSES SUR LA LUMIERE DE FLUORESCENCE

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE SUR LA FLUORESCENCE. — La fluorescence dépend de la température; le plus souvent des écarts assez considérables sont nécessaires pour que cette action se fasse sentir.

A très basse température, l'agitation thermique des molécules est peu importante vis-à-vis des oscillations moléculaires produites par les radiations excitatrices.

A haute température, par contre, les molécules activées ont une énergie interne augmentée et sont ainsi capables d'émettre des radiations de fréquences plus élevées.

C'est alors que la loi de STOKES n'est plus totalement vérifiée. Néanmoins, il n'en est ainsi que dans les cas extrêmes c'est-à-dire pour des températures élevées, ce qui ne se produit pas dans les observations habituelles.

INFLUENCE DU FAISCEAU INCIDENT. — L'intensité de la fluorescence est proportionnelle à l'intensité de la lumière excitatrice (loi de KNOBLAUCH).

Il y a absorption sélective des radiations pour un corps donné. Une partie de l'énergie lumineuse est absorbée et

transformée en lumière, tandis que l'autre partie est transformée en chaleur.

LES INHIBITEURS INCOLORES. — Certaines substances, mêmes incolores, introduites dans une solution fluorescente, diminuent fortement l'intensité du phénomène bien que ces corps soient sans action chimique sur ceux avec lesquels ils sont mis en contact.

Si, par exemple, l'on ajoute des quantités croissantes d'iodure de potassium à une solution de fluorescéine, le pouvoir fluorescent de cette dernière diminue peu à peu et finit par s'annuler. La courbe d'absorption du corps fluorescent dissous reste cependant invariable, ce qui prouve l'absence de réactions chimiques.

En diluant la solution ainsi traitée, elle peut acquérir à nouveau ses propriétés primitives.

L'iodure de potassium agit de la même façon sur toutes les substances fluorescentes. Mais beaucoup d'autres corps possèdent la même propriété, notamment les iodures, les sulfures, les sulfocyanures, les hydrosulfites, les phénols et ses dérivés sulfurés et iodés, les amines nucléaires etc...; le bromures et les chlorures agissent peu en milieu alcalin, mais ont, au contraire, une forte action en milieu acide.

De tels corps sont appelés des inhibiteurs de la fluorescence.

F. PERRIN explique le phénomène produit en admettant une désactivation induite des molécules activées. D'autre part, on a constaté que les substances précédentes étaient, pour la plupart, des antioxygènes.

Ces corps très oxydables seraient capables de perdre facilement un électron et ce serait la présence de ces électrons peu liés au voisinage des molécules activées qui expliquerait cette curieuse propriété.

L'action de ces corps inhibiteurs dépend de la viscosité du

milieu. Elle est diminuée lorsque les solutions sont faites avec des solvants très visqueux; dans ce cas, en effet, les molécules de la substance fluorescente n'ont pas, dans leur voisinage, de molécules inhibitrices et ne pourront pas ainsi être désactivées.

L'inverse se produit pour les solutions peu visqueuses.

INFLUENCE DU pH. — Le pH du milieu fait varier l'éclat de la lumière de fluorescence. Ainsi la quinine est fluorescente en bleu intense seulement lorsque le pH est inférieur à 4. Pour un pH entre 4 et 9, le même corps donne une faible luminescence violacée qui disparaît subitement lorsque le pH égale 9.

L'ombelliféronc a une fluorescence bleue en milieu alcalin passant brusquement à l'indigo faible pour pH = 6,6.

De même les sels d'uranyle présentent au voisinage de la neutralité une extinction nette de leur luminescence verte. Ces faits expliquent que certains auteurs notamment MELLET, BISCHOFF, et plus récemment VOLMAR, aient été conduits à faire des dosages titrimétriques à l'aide d'indicateurs fluorescents.

La fluorescence s'observe dans les gaz, les solides, et les liquides. Les solutions de corps fluorescents sont soumises à de modalités spéciales, notamment leur fluorescence optimum.

FLUORESCENCE OPTIMUM DES SOLUTIONS. — L'intensité de la fluorescence d'un corps en solution passe par un maximum quand on en fait croître la concentration. Si Φ est le pouvoir fluorescent spécifique rapporté à l'unité de masse de la substance dissoute, F. PERRIN a montré qu'on avait la relation exponentielle:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-kc}$$

WAWILOW a cependant montré que la loi n'est plus vérifiée pour les faibles concentrations et on aurait alors:

$$\begin{aligned} \Phi &= \Phi_0 e^{-k(c - c_0)} && \text{pour } c > c_0 \\ \Phi &= \Phi_0 && \text{pour } c < c_0 \end{aligned}$$

Connaissant le pouvoir spécifique Φ on peut calculer le pouvoir fluorescent φ de la solution rapportée à l'unité de volume par la relation:

$$\varphi = c \Phi = \Phi_0 c e^{-kc}$$

Comme φ passe par un maximum pour la concentration:

$$c = \frac{1}{k}$$

on a, en remplaçant k par sa valeur:

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\frac{c}{m}}$$

M. CANALS, Mlle PERROTET et M. PEYROT étudiant les solutions diluées de quinine ont montré que les relations entre le pouvoir fluorescent de celles-ci et la concentration dépendaient du pH.

Lorsque le pH est égal à 3, la fluorescence des solutions de quinine est bien liée à la concentration par une fonction exponentielle:

$$\frac{2 f_i}{1 + f_i} = e^{-kc}$$

mais, lorsque le pH est de 2 la fluorescence des mêmes solutions est une fonction linéaire de la concentration.

CHAPITRE IV

SPECTRE ET POLARISATION DE LA LUMIERE DE FLUORESCENCE

La lumière de fluorescence donne des spectres composés de bandes isolées ou groupées.

En général le spectre est formé d'une bande très large dont le maximum a une fréquence indépendante de la fréquence excitatrice.

Il y a des exceptions pour les fluorescences de vapeur (comme la vapeur d'iode) où il y a des raies, dont la fréquence est en relation avec celle excitatrice. Les raies sont alors groupées.

Ces faits ont même permis à F. PERRIN de distinguer deux types de fluorescence:

1) Les résonances optiques, qui s'appliquent à ce dernier cas et qui sont observées généralement dans les gaz monoatomiques et qui pourraient passer pour des diffusions sélectives intenses si dans la diffusion il n'y avait pas une étroite relation de phase entre les ondes secondaires et les ondes incidentes.

2) Les fluorescences proprement dites dont le changement de fréquence dépend de la substance mais est indé-

pendant de la fréquence excitatrice et qui constituent le cas le plus général.

POLARISATION DE LA LUMIÈRE DE FLUORESCENCE. — La

La polarisation de la lumière de fluorescence est pendant longtemps passée inaperçue. C'est qu'en effet, cette polarisation est très faible, sinon nulle, dans le cas de substances très fluorescentes dissoutes dans un liquide peu visqueux (comme, par exemple, la fluoresceïne dans l'eau) cas sur lesquels ont porté, à l'origine, les études de cet ordre.

Mais WEIGERT découvrit que cette polarisation est, au contraire, importante pour les substances relativement peu fluorescentes (comme l'érytrosine dans l'eau) et pour les solutions visqueuses.

Ce taux de polarisation est défini par la relation:

$$p = \frac{I_M - I_m}{I_M + I_m}$$

la fluorescence étant excitée par un faisceau de lumière polarisée et I_M et I_m étant les intensités maximum et minimum des vibrations pour les divers azimuths autour de la vibration considérée.

Cette valeur p est comprise entre 0 (lumière naturelle) et 1 (lumière complètement polarisée).

Ce taux est souvent exprimé en 100 p .

Si l'on pose:

$$\rho_f = \frac{I_m}{I_M}$$

on a:

$$p = \frac{1 - \rho_f}{1 + \rho_f}$$

Si l'excitation est faite avec de la lumière naturelle on a une valeur de taux de polarisation:

$$p' = \frac{p}{2 - p}$$

L'examen de la lumière de fluorescence étant fait à 90° du faisceau incident I_m est le plus souvent parallèle à la direction du faisceau excitateur tandis que I_m est au contraire perpendiculaire à ce dernier.

L'inverse peut toutefois se produire. Le taux de polarisation p prend une valeur négative d'après la convention de PERRIN.

Pour les corps fluorescents en solution, ce taux de polarisation dépend:

- 1) de la concentration — la polarisation, constante aux grandes dilutions, devient nulle aux grandes concentrations.
- 2) de la longueur d'onde de la lumière excitatrice comme l'ont constaté J. CAHEN et MITRA.
- 3) de la viscosité — la polarisation lui étant proportionnelle, comme pouvaient le laisser prévoir les observations de WEIGERT.
- 4) de la température. — Toutefois ce rôle n'est pas établi d'une façon certaine. On suppose que l'élévation de température ne fait que modifier la viscosité du milieu. Cependant, on peut croire aussi à une action plus profonde, l'agitation thermique des molécules augmentant avec la température.

CHAPITRE V

APPLICATIONS DE LA FLUORESCENCE

Il y a peu de domaines où la fluorescence n'ait pas d'applications et ne soit appelée à rendre de grands services souvent inattendus.

La fluorescence peut servir en analyse qualitative minérale et organique. On s'est tout d'abord basé sur la coloration que prennent les corps sous la lumière de Wood. Ainsi le bioxyde d'arsenic émet une lumière de fluorescence blanc bleuâtre, le triiodure jaunâtre; le nitrate d'argent est blanc jaunâtre tandis que le bromure de la même base est légèrement violet; le calomel cristallisé apparaît en rouge brique, le sublimé en violet.

La fluorescence peut être un moyen d'analyse quantitative. FABRE a pu suivre ainsi l'élimination de la quinine par les urines. Nous avons dit que MM. CANALS et PEYROT ont pu déterminer le taux de fluorescence de ce dernier corps lorsqu'il se trouvait en solution de concentration 10^{-5} , ce qui présente même un grand avantage sur les procédés de dosages chimiques.

De même en se basant sur leur intensité suivant le pH du milieu on a fait des dosages d'acides et d'alcalis à l'aide d'indicateurs fluorescents. Ainsi, avec l'ombelliférone Wo-

MAR et WIDDER ont titré des acides organiques (oxalique, citrique, tartrique, salicylique), des borates et des cyanures alcalins, etc...

La fluorescence a été et est encore utilisée en botanique, en bactériologie, en hydrologie, en chimie biologique et alimentaire, dans les divers domaines de l'industrie, en médecine (dermatologie et médecine légale), en expertise d'art, en paléontologie, etc... L'étude de ces diverses applications est trop importante pour qu'il soit possible de la résumer ici.

Pour nous en tenir à la pharmacie, signalons quelques cas d'utilisation de la fluorescence.

FABRE, AUDANT, DANCWORT, PFAU ont étudié les alcaloïdes. Les deux derniers auteurs par le procédé de l'analyse capillaire ont caractérisé des corps par l'apparition sur les bandes capillaires de zones très brillantes et variables, visibles à la lumière de Wood et invisibles à la lumière ordinaire. Cette méthode permettrait de trouver un alcaloïde même dans les solutions colorées comme les teintures et les extraits.

ANDANT, par les enregistrements microphotométriques dont nous avons parlé, a obtenu des courbes caractéristiques des corps étudiés.

BRETIN et LEULIER, ont examiné diverses drogues sous la lampe George et ont donné quelques résultats:

La résine de Gayac en morceaux, prend une belle teinte mauve sur section récente.

La colophane a une fluorescence jaune, que le produit soit en morceaux ou en poudre. Falsifiée, par exemple, avec de la résine précédente, seule la fluorescence mauve de cette dernière apparaît.

L'aloés du Gap pulvérisé apparaît en orange jaune, tan-

dis que ceux de Socotrin, des Indes et des Barbades apparaissent en rouge brique.

MAHEU a indiqué les moyens de différencier les rhubarbes et de déterminer leur valeur :

La rhubarbe vraie donne une fluorescence brun rouge dont l'intensité semble être en rapport avec sa teneur en émodine. La rhubarbe d'Autriche a, par contre, une fluorescence violet foncé et la rhubarbe de France une fluorescence violet clair. Ce qui amène à conclure que, quelle que soit la forme galénique, toute rhubarbe donnant une fluorescence violette est à rejeter, cette dernière couleur étant sans doute imputable à la rhaponticine.

M. JUILLET et ses élèves ont donné d'ailleurs un procédé pour isoler cette dernière et ils arrivent à des conclusions identiques.

FLUORESCENCE ET CONSTITUTION CHIMIQUE. — Comme pour beaucoup de propriétés physiques et chimiques on a cherché à établir une relation entre la fluorescence des corps et leur constitution.

R. MEYER, KAUFFMANN et STARK ont essayé de déterminer les groupements chimiques qui provoquent la fluorescence c'est-à-dire des groupements « fluorophores » ou « luminiphores ». Ils ont ainsi étudié des corps en solution et ont examiné les variations d'intensité et le déplacement des bandes spectrales de fluorescence lorsqu'on modifie un détail chimique du corps (comme, par exemple, la substitution d'un halogène à l'hydrogène, la substitution d'un halogène à un autre, etc...). Ils ont tiré de cette étude quelques conclusions qui se trouvent être justes dans certains cas, mais qui sont infirmées dans beaucoup d'autres.

On a dit aussi que les radicaux $—CH^3$, $=CH^2$, $—NH^2$, $—CN$ seraient des groupes augmentant l'intensité de la fluorescence, c'est-à-dire des groupes « auxoflores » et dé-

plaçant le spectre vers les grandes longueurs de l'onde. Par contre, les radicaux $= \text{CO}$ et $-\text{COOH}$ affaibliraient la fluorescence en la déplaçant toujours vers les grandes longueurs d'onde; $= \text{CO}$ et $-\text{OH}$, lorsqu'ils se trouvent dans la même molécule, agiraient en sens contraire. Les halogènes diminueraient l'intensité de la fluorescence et le groupement $-\text{NO}^2$ favoriserait l'extinction au contraire du groupement $-\text{ONO}^2$.

Nous verrons, par la suite, que ces observations ne semblent pas présenter une rigueur absolue.

Pour PRINGSHEIM les mauvais résultats concernant les solutions proviennent, dans ces sortes de recherches, de ce que l'action du solvant s'ajoute à celle du corps dissous et peut être même la constitution chimique de la substance se trouve changée par suite de réactions inconnues.

D'autres auteurs, notamment BAYLE, FABRE et GEORGE, pour éviter les inconvénients précédents, se sont adressés à des corps solides cristallisés. Ils ont fait quelques remarques importantes. Prenons, par exemple, le cas des acides oxybenzoïques. La position des groupements oxhydre et carboxyle n'est pas indifférente: l'acide 1-2 ou acide salicylique est très fluorescent, bien plus que ses isomères méta et para. Le métal substitué à l'acide a aussi son action: le salicylate de sodium est très fluorescent; le salicylate de bismuth, par contre, ne l'est pas ou très peu.

L'éthérification de la fonction phénol peut inhiber le phénomène: l'acide acétyl-salicylique n'est pas fluorescent.

Mais ce ne sont là que des faits particuliers.

J. CABANNES avait remarqué que les molécules contenant les groupes $-\text{OH}$, $= \text{CO}$ — COH , éclairés par le soleil, semblaient émettre une faible fluorescence visible.

D'autre part, MM. CANALS et PEYROT, étudiant toute une série de corps chimiquement purs, ont observé que des com-

posés non oxygénés, tels des carbures, n'étaient pas fluorescents mais que, par contre, tous ceux renfermant de l'oxygène, l'étaient dans des proportions variables.

Tous ces faits, joints à ce que les inhibiteurs incolores de F. PERRIN sont des antioxygènes semblent indiquer des relations entre les fonctions oxygénées et la fluorescence.

Quoi qu'il en soit, on peut remarquer que les résultats acquis ne s'accordent pas parfaitement et il est difficile d'en tirer des conclusions générales. Certaines considérations sont bien intéressantes, mais il ne semble pas y avoir, présentement du moins, possibilité d'établir, par des lois simples, les relations entre la fluorescence des corps et leur constitution chimique.

DEUXIÈME PARTIE

FLUORESCENCE DES CORPS PURS

CHAPITRE PREMIER

LE FACTEUR DE DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DIFFUSEE PAR LES LIQUIDES

Les corps purs ne présentant parfois que des traces infimes de fluorescence, seule la méthode basée sur le facteur de dépolarisation peut, comme nous l'avons dit, convenir dans les recherches que nous avons entreprises.

Nous allons donc définir ce que l'on entend par facteur de dépolarisation, dire comment on le mesure pour indiquer ensuite le moyen détourné d'évaluer des traces de fluorescence.

Il est auparavant indispensable de rappeler ce qu'est la diffusion moléculaire de la lumière.

DIFFUSION MOLÉCULAIRE DE LA LUMIÈRE. — Un rayon lumineux pénétrant dans une chambre obscure éclaire les particules de poussières qui le rendent ainsi parfaitement visible.

Pendant longtemps on a cru qu'un tel phénomène n'était dû qu'à la diffusion des particules étrangères. Mais on a pu voir par la suite qu'un milieu absolument pur pouvait diffuser de la lumière dans toutes les directions.

Lord RAYLEIGH, en 1899, se basant sur ce que l'air est d'autant plus bleu qu'il est plus pur, aboutit à cette conception que celui-ci devait contenir des particules diffusantes qui ne pouvaient être que les molécules d'oxygène, d'azote et autres gaz.

De même, J. CABANNES a montré, en 1913, que si l'on dirige un rayon de soleil dans un récipient contenant un gaz quelconque, le gaz ainsi éclairé émet une lumière bleue, faible mais parfaitement observable. Cette expérience confirmait la théorie de Lord RAYLEIGH à savoir, que les molécules des gaz diffusent de la lumière. D'où le nom général de diffusion moléculaire donné à ce phénomène.

MARTIN, vers la même époque, montra que malgré une purification soignée, l'eau et l'alcool diffusaient encore de la lumière. Et d'une façon générale, les liquides présentent cette propriété avec tant d'intensité, que différents expérimentateurs avaient cru que la cause en était due à la fluorescence ou à des particules étrangères.

NATANSON, EINSTEIN, LUNBLAD, etc... étendirent par la suite l'hypothèse de Lord RAYLEIGH à tous les milieux.

On peut expliquer la diffusion moléculaire de la lumière par la théorie électromagnétique classique: la lumière incidente, considérée en tant qu'onde électromagnétique fait subir à l'électron de la molécule une vibration forcée de même fréquence que celle de la vibration excitatrice. Les déplacements de charges polarisent la molécule et provoquent un moment électrique induit. La molécule ayant subi une telle action rayonne des ondes électromagnétiques et on a ainsi le rayonnement diffusé.

Cette théorie exige, pour que la diffusion ait lieu, que le milieu ne soit pas rigoureusement homogène; car si les molécules étaient régulièrement réparties, les vibrations réémises se détruiraient par interférence et il ne pourrait y avoir, par suite, de diffusion.

De tels milieux n'existent pas en réalité.

La lumière diffusée a même fréquence que la radiation excitatrice mais son intensité croît, proportionnellement, avec la quatrième puissance de la fréquence quand les particules diffusantes sont très petites par rapport aux longueurs d'onde (loi de Lord RAYLEIGH).

DÉFINITION DU FACTEUR DE DÉPOLARISATION DE LA LUMIÈRE DIFFUSÉE PAR LES LIQUIDES. — Considérons trois axes coor-

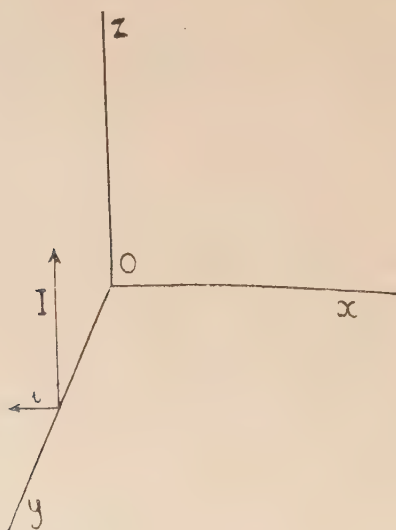


FIG. 1

données OX , OY , OZ , rectangulaires (fig.1). Eclairons un fluide en O par un faisceau de rayons parallèles à OX et polarisé dans le plan XOY . La lumière diffusée en OY , à 90°

du faisceau incident et constituée par des vibrations parallèles à OZ devrait être complètement polarisée, en théorie, si les molécules du milieu étaient isotropes.

De même, si l'on éclaire le fluide avec de la lumière naturelle, celle réémise en OY devrait être complètement dépolarisée.

L'expérience montre que dans le premier cas, la lumière est partiellement dépolarisée et dans le second partiellement polarisée. ce qui permet de déduire que les molécules sont optiquement anisotropes.

Dans le cas de la lumière naturelle, la lumière diffusée et réémise en OY peut être considérée comme résultant de la superposition de deux vibrations incohérentes rectangulaires, l'une de plus forte intensité I et normale au plan X OY, l'autre de plus faible intensité i, parallèle aux rayons incidents.

Le facteur de dépolarisation est défini par le rapport :

$$\rho = \frac{i}{I}$$

I est parallèle à OZ et i à OX.

Lorsque le faisceau incident est constitué par de la lumière polarisée dont le plan de polarisation est parallèle au plan X OY on a un facteur de dépolarisation ρ_1 différent de celui obtenu avec la lumière naturelle et il existe entre ρ et ρ_1 la relation suivante :

$$\rho = \frac{2 \rho_1}{1 + \rho_1}$$

MESURE DU FACTEUR DE DÉPOLARISATION

Principe. — Si nous appelons A l'amplitude de I et a celle de i, on a (fig. 2) puisque les intensités lumineuses sont proportionnelles aux carrés des amplitudes :

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2}$$

La mesure de ρ peut être faite par la méthode de CORNU.

Le faisceau diffusé réémis traverse un prisme biréfringent et est ainsi dédoublé en deux autres faisceaux polarisés, l'un perpendiculairement au faisceau incident, l'autre parallèlement.

A la suite du biréfringent se trouve un nicol qu'on peut

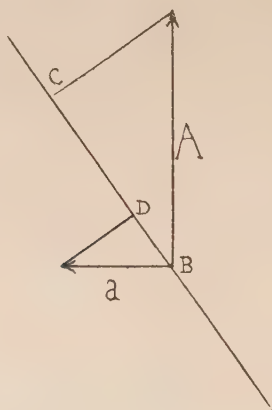


FIG. 2

faire tourner autour d'un axe parallèle à OX. La rotation du nicol amène une diminution des intensités des faisceaux dédoublés.

Pour une certaine orientation, les projections BC de A et BD de a sont égales. Et si α est l'angle que fait le plan de section principale, avec celui de X OY on a (fig. 3) :

$$\frac{A}{n} = \frac{a}{n} = A \sin \alpha = a \cos \alpha$$

De cette égalité on tire:

$$\frac{a}{A} = \frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} \operatorname{tg} \alpha$$

Et comme:

$$\rho = \frac{i}{I} = \frac{a^2}{A^2}$$

on a:

$$\rho = \operatorname{tg}^2 \alpha$$

La mesure du facteur de dépolarisation se ramène donc à établir la valeur de l'angle α pour lequel les deux faisceaux dédoublés par le biréfringent ont la même intensité lumineuse.

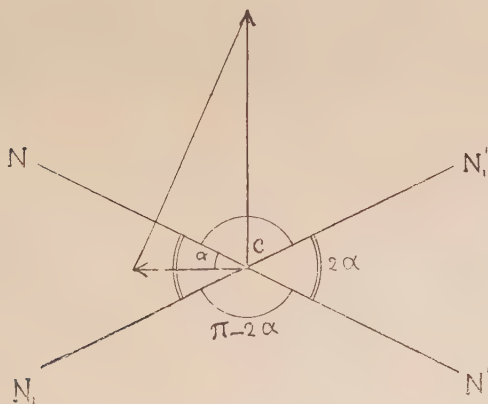


FIG. 3

On considère deux positions successives du nicol NN' et $N_iN'_i$, pour lesquelles les deux images ont même brillance.

On ne mesure pas directement α mais les valeurs 2α cor-

respondant aux angles N_1CN ou $N'CN'_1$ et $\pi - 2\alpha$ correspondant aux angles NCN'_1 ou N_1CN'' .

Pour les liquides ρ est compris entre 0 et 6/7.

Appareils. — On a utilisé comme lumière excitatrice ou le soleil ou des sources variées. Pour le soleil on reçoit les rayons lumineux sur un miroir ou mieux un héliostat et une lentille concentre ensuite cette lumière sur le milieu à étudier qui se trouve placé au foyer de cette lentille.

Ce procédé offre certains avantages, notamment la simplicité et une grande rapidité pour les mesures visuelles; il offre par contre, de nombreux inconvénients qui se conçoivent facilement.

Nous l'avons utilisé cependant pour l'étude de l'eau.

Dans nos mesures photographiques nous avons utilisé une source de lumière artificielle, en l'occurrence une lampe en quartz à vapeur de mercure, à basculage, fonctionnant sur un courant continu de 110 volts et avec rhéostat, la tension aux bornes étant de 65 volts environ.

Nous avons réalisé le montage préconisé par MM. CANALS et PEYROT.

Nous en donnons le schéma ci-contre (fig. 4).

La source lumineuse se trouve en A. Les rayons lumineux produits tombent sur une lentille L de distance focale f égale à 0,30 et ouverte à $f/3$. Cette lentille donne de la lampe une image située au double de sa distance focale. La lampe et la lentille se trouvent enfermées dans une chambre noire en carton et pourvue d'une ouverture.

L'image tombe ensuite sur un diaphragme D qui a pour rôle d'en limiter une petite portion homogène et brillante.

Puis viennent trois lentilles L_1 , L_2 , L_3 de distances focales respectives 20, 30 et 50 cm. Ces lentilles donnent, en définitive, une image de la lampe en T.

Cette image doit tomber au centre du corps à étudier.

lui-même enfermé dans un appareil spécial et plongé au préalable dans une cuve à faces parallèles P.

Perpendiculairement au faisceau incident et juste en face de l'image de la lampe formée en T, se trouve le biréfringent en B. A la suite de ce dernier se trouve le nicol N gradué en degré et demi-degré; ce nicol tourne au moyen d'une mollette et il est muni d'un vernier au trentième.

Biréfringent et analyseur sont réunis en une même pièce au moyen d'une bonnette.

Un tube de carton noirci permet de joindre le nicol à un appareil photographique placé sur vis calantes et par conséquent facilement enlevable.

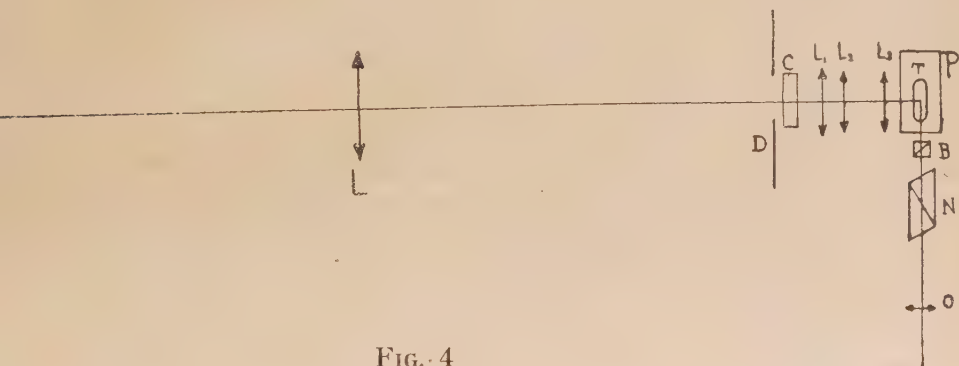


Fig. 4

L'objectif O de cet appareil est constitué par l'oculaire d'un microscope de distance focale égale à 4 cm. et ouvert à $f/2$ afin de réduire le temps de pose.

Ce montage exige quelques précautions indiquées par J. CABANNES. Il faut notamment:

- 1° Eviter toute altération de l'état de dépolarisation des faisceaux étudiés.
- 2° Eviter toute lumière parasite et observer le faisceau primaire derrière un fond noir. Aussi le tube contenant le liquide à étudier est-il entouré d'étoffe noire dans sa partie coudée.

3° Régler le faisceau diffusé à 90° du faisceau incident et placer les arêtes du prisme biréfringent parallèlement au faisceau primaire.

Ce dernier doit, en outre, être le plus étroit possible, et on tâche de diminuer l'angle de duplication du biréfringent et ce, afin d'éviter les erreurs que peut occasionner un fond imparfaitement noir. En prenant ces précautions les deux images apparaissent sur le même fond.

La section du biréfringent doit être verticale. Pour y arriver on vise un fil à plomb ou un autre objet qui apparaît ainsi en double. Par tâtonnement, on arrive, en tournant lentement le biréfringent, à n'avoir qu'une image unique.

Les tubes à examen doivent avoir le moins de réfringence possible et on les immerge dans une cuve contenant de la benzine pour en diminuer l'effet dioptrique et réduire la réflexion sur la face externe.

On met au point l'appareil photographique en mettant un T en carton imprimé et vivement éclairé. On fait varier le tirage jusqu'à ce que l'image des caractères se forme nettement sur un verre dépoli placé à l'endroit où doit être mise la plaque photographique; ou plus simplement on tâche d'avoir une séparation nette des faisceaux.

Purification des liquides. — Pour que la valeur du facteur de dépolarisation soit juste, il faut que le liquide soit débarrassé des poussières et des impuretés qu'il pourrait contenir.

Les poussières interviennent, en effet, dans la diffusion de la lumière et leur action dépend de leurs dimensions.

Si les particules ont un diamètre de l'ordre de grandeur des radiations lumineuses, elles diffuseront une lumière polarisée d'où une erreur par défaut sur la mesure de ρ .

On se rend compte de la présence de ces poussières en

observant le liquide, non pas à 90° du faisceau primaire, mais dans une direction inclinée seulement de quelques degrés sur ce faisceau. Les particules apparaissent alors comme des « étoiles sur fond sombre » selon la comparaison de J. CABANNES, la diffusion moléculaire de la lumière étant alors moins visible que celle des particules.

D'autre part, des impuretés chimiques peuvent donner des erreurs par excès, car elles rendent le liquide fluorescent. Il est en outre important de mesurer les traces de fluorescence dues aux molécules même du corps.

Les auteurs ont préconisé divers procédés de purification des liquides qui sont de valeur inégale.

On a utilisé l'ultrafiltration sur membranes de collodion, en opérant très lentement. Le filtre agirait ainsi par absorption des colloïdes.

La méthode supprime bien les particules mais n'élimine pas la fluorescence due aux impuretés.

SWEITZER a utilisé l'enveloppement par formation de précipité. On forme au sein du liquide un corps insoluble (hydrate d'alumine, sulfate de baryum par exemple). On laisse déposer très lentement ce précipité qui englobe les poussières. On décante ensuite le liquide surnageant en prenant certaines précautions de même qu'on se sert d'appareils spéciaux.

Outre que le précipité ne doit pas avoir d'action sur le corps à étudier, la méthode est longue et délicate et les impuretés chimiques restent dans le liquide. Ce procédé peut rendre sans doute des services, comme dans la purification des solutions salines pour laquelle il fut employé; mais la plupart du temps, il ne peut convenir.

La méthode qui semble la meilleure et qui a été utilisée par MM. CANALS et PEYROT est celle décrite par MARTIN et

qui consiste à distiller le liquide dans le vide et sans ébullition.

On emploie à cet effet des récipients de forme particulière donnée par la figure 5.

Ils se composent d'un ballon B prolongé par un tube muni d'un étranglement C et en relation avec un tube T à observation de volume plus petit que le ballon.

Avant de s'en servir, on les rince avec une solution sulfurique de bichromate de potasse et ce, afin de détruire les poussières qu'ils pourraient contenir. L'opération est faite à chaud et prend soin de faire passer la solution dans toutes les parties du tube.

On les rince ensuite à l'eau distillée, à l'alcool et enfin à l'éther pour leur enlever toute humidité. On les met à l'étu-

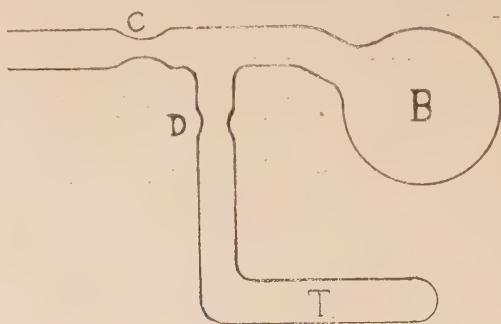


FIG. 5

ve portée à une température d'environ 50° pour en chasser les vapeurs d'éther.

Le récipient peut alors être considéré comme parfaitement propre et on en garantit l'ouverture avec du papier par exemple, si on ne doit s'en servir qu'ultérieurement.

On introduit le liquide dans le ballon B et on augmente au chalumeau l'étranglement C. On le refroidit en plongeant le ballon dans un mélange réfrigérant composé d'acé-

tone et de neige carbonique dont la température peut atteindre -- 60°. On met ensuite le tube en relation avec une pompe et on fait un vide assez poussé. Lorsque ce vide est suffisant on ferme définitivement l'étranglement C.

Le refroidissement a pour but d'empêcher les vapeurs du corps de pénétrer dans la pompe, et par précaution on place en outre sur le trajet de celle-ci un laveur à acide sulfurique et un autre à soude.

Ensuite, on plonge seulement le tube T dans le mélange réfrigérant. Si le liquide à distiller a une tension de vapeur assez grande ou un point d'ébullition peu élevé (éther, par exemple) il passe rapidement du ballon dans le tube. Cependant, dans la plupart des cas, il faut chauffer un peu le ballon. Enfin lorsqu'on a affaire à des corps assez visqueux comme l'alcool benzylique, les gouttes de liquide distillé ont tendance à retomber en B. On installe alors une résistance chauffante entre C et B à l'aide d'amianté et d'un fil de maillechort.

Il faut surveiller attentivement la distillation pour éviter l'ébullition et les projections qui pourraient se produire. On l'arrête lorsque le liquide dépasse légèrement la partie coudée du tube T.

Si le corps est très volatil, il peut arriver que celui-ci distille un peu en sens inverse; on augmente, dans ce cas, l'étranglement D.

Ce procédé de choix élimine les poussières et la fluorescence due aux impuretés. Le tube ainsi préparé est recouvert d'étoffe noire vers la région coudée. Il va servir à la mesure du facteur de dépolarisation d'après la marche expérimentale que nous allons indiquer.

Marche expérimentale. — Après avoir allumé la lampe à vapeur de mercure on attend qu'elle atteigne son régime normal, ce qui demande environ une dizaine de minutes.

On remplit alors de benzine une cuve à faces parallèles qu'on place de telle sorte que son centre soit approximativement en T.

On fixe le tube contenant le corps à examiner sur un support à crémaillère et l'on introduit dans la cuve, juste à la partie étroite du faisceau qui, si le montage est bien réglé, se trouve bien en face du biréfringent. Ce tube à examen doit être placé horizontalement.

Il faut arrêter les radiations violettes et ultra-violettes qui sont le plus souvent excitatrices de la fluorescence.

Des auteurs se sont servis, à cet effet, d'un jeu d'écrans colorés. J. CABANNES a préconisé l'emploi sur le faisceau primaire, d'une cuve contenant une solution sulfurique de sulfate de quinine. MM. CANALS et PEYROT l'ont placée en C, immédiatement après le diaphragme et un peu avant la lentille L_1 (fig. 4). Cette solution a malheureusement l'inconvénient de s'altérer assez vite. Nous lui avons préféré l'usage d'une solution concentrée de nitrite de potasse qui présente les mêmes avantages et qui est de meilleure conservation. D'autre part, comme cet écran est dénué de pouvoir rotatoire à l'inverse de la solution de quinine, il n'est pas nécessaire de le placer après le nicol quand on a à faire des mesures de fluorescence, d'après la technique indiquée plus loin.

La cuve de nitrite une fois placée en C, on enlève l'appareil photographique. On fait l'obscurité dans la pièce et on abrite l'œil de la lumière du faisceau primaire derrière l'analyseur.

On aperçoit alors deux faisceaux lumineux provenant du dédoublement par le biréfringent, de l'image de la lampe formée dans le corps à examiner.

On fait alors tourner le nicol dans un sens ou dans l'autre et on cherche à avoir égalité de brillance des deux fais-

ceaux. On obtient ainsi les valeurs de 2α et de $\pi - 2\alpha$.

Cette détermination relativement facile pour les corps diffusant beaucoup de lumière est assez délicate pour ceux dont la diffusion est faible. L'appréciation est, en effet, parfois incertaine et d'autre part l'œil se fatigue rapidement. Néanmoins, cette opération est indispensable pour avoir un chiffre approximatif qui va servir de repère pour les mesures photographiques.

On place alors la plaque photographique enfermée dans un châssis à coulisse et on fait de degré en degré trois poses de chaque côté de l'angle présumé.

Si, par exemple, pour un corps donné, nous avons trouvé à l'œil égalité de brillance des deux plages pour les angles -12° et $+22^\circ$ nous ferons des poses allant de -15° à -9° et de $+19^\circ$ à 25° , ce qui en fait un total de quatorze. Les faisceaux lumineux sont assez petits pour que leurs images puissent toutes être faites sur une plaque de $6\frac{1}{2} - 9$. Cette opération est rendue possible par le déplacement repérable du châssis mobile.

On doit avoir un temps de pose convenable, ni trop petit pour que la plaque ne soit pas assez impressionnée, ni trop long pour qu'il n'y ait pas surexposition. On arrive, avec un peu d'habitude, à l'évaluer par comparaison avec celui d'autres corps.

Toutefois, l'erreur sur ce temps de pose n'a pas une très grande importance puisque l'on examine deux images du faisceau faites dans les mêmes conditions.

Lecture. — L'angle cherché est celui pour lequel les deux images négatives du faisceau primaire ont même opacité et on fait au besoin une interpolation sur le cliché.

Il semblerait, à première vue, que la méthode la plus précise pour évaluer l'égalité d'intensité des images consisterait à utiliser le microphotomètre. En portant en abscisses les va-

leurs des tangentes α et en ordonnées les différences de densité des deux images, on aurait ainsi une courbe qui donnerait alors par intersection de son prolongement avec l'axe des abscisses la valeur de l'angle correspondant à l'égalité. Cette méthode n'est, cependant, pas applicable, car les images n'étant pas rigoureusement homogènes, le microphotomètre donnerait des valeurs différentes suivant l'endroit examiné.

Aussi est-il préférable d'avoir une impression d'ensemble, en employant, si l'on veut, une loupe de fort grossissement et interpoler à vue.

Précisions de la mesure. — En désignant par $\Delta \rho$ l'erreur absolue sur ρ et $\Delta \alpha$ l'erreur absolue α on a :

$$\begin{aligned}\Delta \rho &= 2 \operatorname{tg} \alpha \Delta (\operatorname{tg} \alpha) = 2 \operatorname{tg} \alpha \frac{1}{\cos^2 \alpha} \Delta \alpha = 2 \operatorname{tg} \alpha (1 + \operatorname{tg}^2 \alpha) \Delta \alpha \\ &= 2 \operatorname{tg} \alpha (1 + \rho) \Delta \alpha\end{aligned}$$

L'erreur relative sur ρ est égale à :

$$\frac{\Delta \rho}{\rho} = \frac{2 \operatorname{tg} \alpha \Delta \alpha}{\cos^2 \alpha} = \frac{2 \Delta \alpha}{\sin \alpha \cos \alpha} = \frac{4 \Delta \alpha}{\sin (2 \alpha)}$$

En interpolant à l'œil on obtient sur α une précision de 15' environ, ce qui correspond à $\Delta \alpha = 0,0043$, d'où une erreur généralement comprise entre 2/100 et 4/100.

D'autres causes d'erreur sont négligeables (1).

(1) L'influence de la température est faible et donne des erreurs inférieures à celles d'expérience. D'après M. CABANNES l'erreur à 20° sur la benzine, par exemple, est de

$$\frac{\Delta \rho}{\Delta t} = 0.00075$$

Il en est de même de l'influence de la longueur d'onde sur le facteur de dépolarisation.

Il faudrait encore citer la correction de convergence qui est également négligeable avec notre appareil, ce qui est dû sans doute à ce que la lentille L_3 présente une caustique axiale très importante.

CHAPITRE II

DETERMINATION DES TRACES DE FLUORESCENCE

C'est M. J. CABANNES qui a indiqué le moyen de retrouver une trace de fluorescence par la mesure du facteur de décolorisation.

On peut employer deux procédés :

1° CELUI DES ÉCRANS COMPLÉMENTAIRES. — Soient deux écrans A et B complémentaires. Plaçons sur le faisceau incident l'écran A qui arrête les radiations de basse fréquence et plaçons sur le faisceau diffusé l'écran B qui arrête les radiations de haute fréquence. S'il n'y a pas de fluorescence, il ne doit pas y avoir du tout de lumière selon le faisceau secondaire, puisque A et B sont complémentaires. Au contraire, s'il y a fluorescence, cette lumière franchit le deuxième écran.

2° LA METHODE DU DEPLACEMENT DE L'ECRAN. — Soit un écran transmettant une lumière homogène et absorbant les *radiations excitatrices de la fluorescence*. Plaçons-le d'abord sur le faisceau primaire; ensuite sur le faisceau secondaire. S'il y a fluorescence, il y aura plus de lumière dans le deuxième cas que dans le premier.

Nous avons employé cette méthode qui peut servir aussi à des recherches quantitatives.

Si l'écran arrêtant les radiations excitatrices de la fluorescence — en l'espèce une cuve de nitrite de potasse — est placé sur le faisceau incident on a le facteur de dépolarisation proprement dit.

En plaçant la cuve de nitrite sur le faisceau secondaire, la fluorescence du corps est excitée, les vibrations i et I ne sont plus les mêmes; leur rapport est différent.

Appelons $2f$ l'intensité de la fluorescence (nous supposons que la lumière de fluorescence est complètement dépolarisée et, par conséquent, constituée de deux composantes f égales entre elles). Les deux composantes f s'ajoutent à celles de la lumière diffusée et si on l'appelle ρ' la valeur obtenue lorsque l'écran est sur le faisceau secondaire, on a :

$$\rho' = \frac{i + f}{I + f}$$

d'où l'on tire :

$$f = \frac{(I \rho' - i)}{(1 - \rho')}$$

Déterminons le rapport de cette intensité de la lumière de fluorescence à l'intensité de la lumière diffusée, on a :

$$\begin{aligned} \frac{2f}{I + i} &= \frac{2(I \rho' - i)}{(1 - \rho')(I + i)} \\ \frac{2f}{I + i} &= \frac{2(I \rho' - I \rho)}{(1 - \rho')(I + I \rho)} = \frac{2I(\rho' - \rho)}{I(1 - \rho')(1 + \rho)} \\ &= \frac{2(\rho' - \rho)}{(1 - \rho')(1 + \rho)} \end{aligned}$$

Donc, par les mesures de ρ et de ρ' on peut déterminer le rapport de l'intensité de la lumière de fluorescence à celle de la lumière diffusée.

Si la lumière de fluorescence est partiellement polarisée, on peut encore appliquer le procédé. Mais, dans ce cas, les deux composantes ne sont plus égales et on a F différent de f.

Posons:

$$\rho_1 = \frac{f}{F} \text{ et } \rho'_1 = \frac{i + f}{I + F}$$

comme

$$f = \rho_1 F$$

on a:

$$\rho'_1 = \frac{i + \rho_1 F}{I + F}$$

ou

$$i + \rho_1 F = \rho'_1 I + \rho'_1 F$$

et

$$(\rho_1 - \rho'_1) F = \rho'_1 I - i$$

d'où

$$F = \frac{\rho'_1 I - i}{\rho_1 - \rho'_1}$$

$$F + f = \frac{\rho'_1 I - i}{\rho_1 - \rho'_1} + \rho_1 F$$

c'est-à-dire:

$$F + f = \frac{(\rho'_1 I - i) + \rho_1 (\rho'_1 I - i)}{\rho_1 - \rho'_1}$$

$$\frac{F + f}{I + i} = \frac{(\rho'_1 I - i) + \rho_1 (\rho'_1 I - i)}{(\rho_1 - \rho'_1) (I + i)}$$

$$= \frac{I (\rho'_1 + \rho_1 \rho'_1) - i (1 + \rho_1)}{I (\rho_1 - \rho'_1) + i (\rho_1 - \rho'_1)}$$

En divisant par I on a :

$$\frac{F + f}{I + i} = \frac{\rho'_1 + \rho_1 \rho'_1 - \rho (1 + \rho_1)}{(\rho_1 - \rho'_1) + \rho (\rho_1 - \rho'_1)}$$

$$= \frac{(\rho'_1 - \rho) (1 + \rho_1)}{(\rho_1 - \rho'_1) (1 + \rho)}$$

La mesure du rapport de l'intensité de la fluorescence — lorsque celle-ci est polarisée — à l'intensité de la lumière diffusée se ramène donc à trois déterminations ρ_1 , ρ'_1 et ρ ,

Mesures de ρ , ρ'_1 et ρ_1 . — Nous avons dit comment on obtient ρ .

Pour ρ'_1 on place sur le faisceau secondaire la cuve de nitrite de potasse.

Pour la mesure de ρ_1 on garde la cuve sur le faisceau diffusé mais on met sur le trajet du primaire un écran de Wood qui ne laisse passer que la lumière de fluorescence dont on mesure ainsi le facteur de dépolarisation.

Pour avoir les valeurs de la lumière de fluorescence, soit $2f$, soit $F + f$, il faudrait mesurer encore $I + i$, c'est-à-dire l'intensité de la lumière diffusée.

Il est évident que lorsque la lumière de fluorescence est dépolarisée, on peut uniquement employer la formule

$$\frac{2f}{I + i} = \frac{2(\rho' - \rho)}{(1 - \rho') (1 + \rho)}$$

En définitive, on ne peut entreprendre de mesures même relatives de fluorescence sans s'assurer au préalable de l'état de polarisation de celle-ci.

En outre comme des raies ou bandes Raman (1) peuvent se superposer à la lumière de fluorescence, il faut encore tenir compte des raies excitées par 3650 Å et les raies violettes de l'arc au mercure; les raies Raman excitées par l'indigo ne produisant pas de changement du facteur de dé-polarisation quand on déplace l'écran.

C'est pourquoi il est nécessaire d'établir un spectre de diffusion du corps étudié pour pouvoir déterminer l'état de polarisation de la lumière de fluorescence, la polarisation et l'importance des bandes ou raies RAMAN. Il faut donc réaliser un montage spécial.

MONTAGE POUR L'ETUDE DE LA DEPOLARISATION DE LA LUMIERE DE FLUORESCENCE ET DES RAIES RAMAN. — Nous avons suivi ici les données de MM. CABANNES et ROUSSET. Nous avons employé comme source lumineuse l'arc au mercure en tube de quartz. Les principales raies excitatrices sont alors les raies indigo 4358 Å et violette 4047 Å.

Faisceau incident. — Ce faisceau incident est constitué par les rayons de la lampe. Un condenseur, placé convenablement sur le trajet des rayons lumineux, donne une image de la source qui vient se former juste dans une cuve à faces parallèles destinée à contenir le tube à examen qui plonge

(1) Si on éclaire un fluide par une lumière monochromatique de fréquence N_0 , le fluide, lumineux à son tour, diffuse de la lumière dans laquelle l'analyse spectrale permet de retrouver la fréquence N_0 du faisceau incident et toute une série de radiations nouvelles:

$$N_0 \pm n_1, N_0 \pm n_2, N_0 \pm n_3 \dots\dots\dots N_0 \pm n_j$$

Ces raies dépendent de la nature du corps éclairé. Tel est l'effet Raman.

dans la benzine, c'est-à-dire un liquide d'indice voisin. L'emploi de cette cuve diminue beaucoup la lumière parasite sur la fente du spectrographe.

Lumière diffusée à 90°. — Une première lentille projette l'image un peu agrandie du faisceau incident sur une ouverture rectangulaire horizontale jouant ainsi le rôle de diaphragme. Cette ouverture est projetée sur la fente du spectrographe. La largeur de la fente de ce dernier et la hauteur de l'ouverture définissent l'aire de la lucarne de champ. Le diaphragme est défini par la surface de la lentille collimatrice. Il faut, en effet, couvrir cette lentille pour profiter ensuite de toute l'ouverture de l'objectif de chambre. Comme il est d'autant plus facile de couvrir une lentille collimatrice que sa distance focale est plus grande et que le collimateur est moins ouvert, il est donc bon d'avoir un spectrographe à lentille collimatrice beaucoup moins ouverte que l'objectif de chambre. Il faut, en outre, avoir un spectrographe très lumineux et assez dispersif. Pour éclairer fortement la plaque photographique l'objectif de chambre doit être très ouvert. Cette condition peut être réalisée par l'emploi de prismes de petites dimensions et en réduisant la distance focale. Mais ce procédé diminue l'étendue du spectre. Il convenait donc d'employer une distance focale assez grande et des prismes de grandes dimensions.

Notre spectrographe, type CABANNES-DAURE, réalise les conditions précédentes. La fente est réglable à 1/100 de mm. près, ce qui offre une précision suffisante. La fente et la lentille collimatrice sont portées par un tube garni intérieurement de velours noir.

La distance de l'objectif au porte-châssis est réglable. Celui-ci est conçu de telle manière qu'on peut y faire glisser verticalement le châssis à l'aide d'une vis à crémaillère

commandée par une mollette; dispositif qui permet l'enregistrement successif de plusieurs spectres. On peut également, dans le même but, utiliser différentes régions de la fente. Cette dernière est, en effet, munie de volets mobiles qui permettent de n'en utiliser qu'une partie.

Ce spectrographe a des avantages appréciables: d'abord la faculté de pouvoir régler l'inclinaison de la plaque par rotation autour d'un axe passant par le centre du champ; ensuite d'avoir une lentille collimatrice de grande distance focale. En effet, le faisceau diffusé garde ainsi une petite ouverture tant qu'il n'a pas rencontré l'objectif de chambre; car dans les mesures de dépolarisation de la lumière diffusée à 90° du faisceau primaire, il faut ouvrir le moins possible le faisceau diffusé. D'autre part cette petite ouverture avant les prismes du spectrographe permet plus facilement la pose correcte du prisme biréfringent et de la lame correctrice dont nous allons examiner le rôle.

Prisme biréfringent. — Le faisceau primaire et le secondaire font un angle droit dans le plan horizontal ainsi que nous l'avons indiqué. Sur le faisceau diffusé la lumière est la résultante de deux vibrations incohérentes, l'une perpendiculaire au plan comprenant les deux rayons, donc verticale et d'intensité maximum I , l'autre parallèle au plan des rayons incidents, donc horizontale et d'intensité minimum i .

Nous avons à mesurer le rapport $\frac{i}{I}$ ou, tout au moins, à examiner si ces deux vibrations sont égales.

D'où la nécessité de dédoubler le faisceau diffusé en deux faisceaux distincts transportant, chacun, l'une des deux vibrations à comparer.

Pour réaliser cette condition nous avons placé un prisme biréfringent en quartz entre la dernière lentille du faisceau diffusé et la fente du spectrographe et à une distance conve-

nable pour dédoubler exactement l'image de la lampe dont le diaphragme donne une portion.

On obtient ainsi deux spectres l'un au-dessus de l'autre.

Les arêtes du biréfringent sont horizontales. I et i sont dédoublés et chacun de ces deux faisceaux doit couvrir complètement la lentille collimatrice.

A la sortie du collimateur les deux faisceaux traversent les prismes.

On a constaté alors que celui qui transporte la vibration I est plus affaibli par les prismes que celui qui transporte i. On a reconnu que cet affaiblissement est dû à ce que l'angle d'incidence sur les prismes est presque égal à l'incidence brewstérienne (56°) et comme la vibration I est perpendiculaire au plan d'incidence, il en résulte qu'elle est moins transmise que la vibration i qui est parallèle à ce même plan.

Certains ont tenu compte de ce fait et ont essayé d'y remédier par des procédés basés sur les formules de FRESNEL relatives à la réflexion vitreuse. Ils ont obtenu des résultats insuffisants.

SIMONS a fait construire une combinaison de deux prismes servant à la fois de biréfringent et de dépolariseur. Cette méthode ne résoud pas encore complètement le problème.

M. CABANNES a indiqué un procédé qui tourne la difficulté et qui consiste en l'emploi d'une lame cristalline.

Lame demi-onde. — Si on remplace le liquide diffusant par une source de lumière blanche, les deux vibrations I et i sont d'égale intensité lorsque les faisceaux qui les transportent pénètrent dans le collimateur.

Ce n'est qu'après la traversée des prismes que I est affaibli.

Pour remédier à ce fait, il suffirait de placer, contre la

fente du spectrographe, une lame cristalline qui transformerait chacune des rectilignes en elliptique dont les composantes horizontale et verticale auraient même intensité.

Après une étude mathématique assez serrée et des recherches expérimentales, M. CABANNES conclut à l'emploi d'une lame demi-onde pour la région médiane du spectre visible.

Cette dernière peut être réalisée par l'utilisation d'une lame de mica qui ne doit pas être nue. En effet, un faisceau de lumière blanche donnerait après avoir traversé le biréfringent, la lame et le spectrographe, deux spectres cannelés. Cela tient à ce que les faisceaux plusieurs fois réfléchis sur la surface de la lame interfèrent avec les rayons directement transmis, ce qui provoque une variation rapide de l'intensité et de l'état de polarisation en fonction de la longueur d'onde. Il est vrai qu'ici les franges auraient même position dans les deux spectres tandis que pour une lame quart d'onde, par exemple, il y aurait des franges complémentaires.

Pour éviter ces spectres cannelés, il suffit de coller la lamelle de mica entre deux couvre-objets de microscope avec du baume du Canada: l'ordre d'interférence entre le rayon directement transmis et le rayon deux fois réfléchi par la lame augmente. Ce fait, joint à ce que le faisceau tombant sur la lame n'est pas formé de rayons absolument parallèles, explique la disparition des franges d'interférence.

Schéma de l'appareil. — Après avoir ainsi donné la description des parties utilisées et les raisons de leur emploi, nous indiquons (fig. 6) le schéma final de l'appareil.

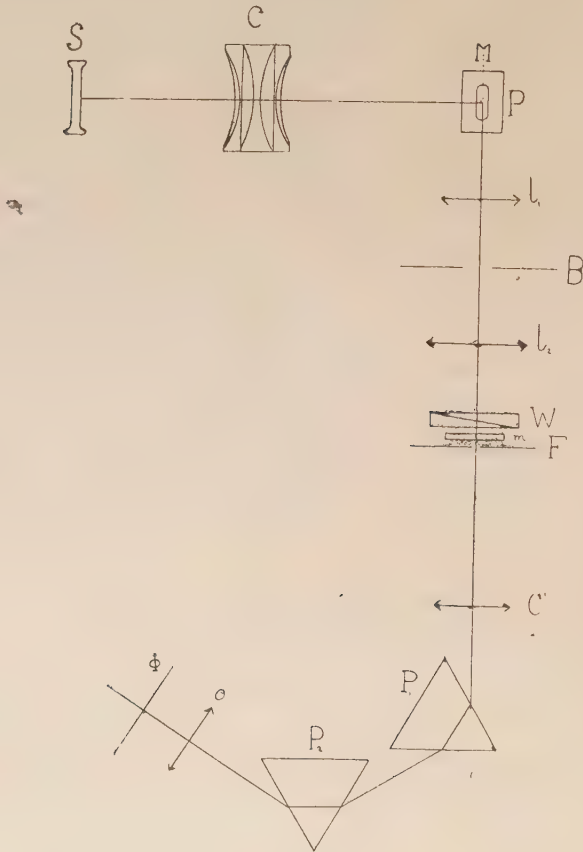


FIG. 6

Une lampe à vapeur de mercure (fonctionnant sur courant continu de 110 volts avec rhéostat et tension aux bornes d'environ 70 volts) est placée en S. Un condenseur C, ouvert à F/I et constitué par un ensemble de lentilles convergentes donne de cette lampe une image qui se forme en

M, juste à l'endroit où doit être placé le tube à examen préalablement situé dans une cuve à faces parallèles P, destinée à contenir de la benzine.

Perpendiculairement à M se trouvent une lentille l_1 , puis un diaphragme et une autre lentille l_2 . Après cette dernière sont placés le prisme biréfringent W et la lame de mica m qui sont, tous deux, installés sur un support à vis calantes, ce qui rend facile de les enlever lorsqu'on veut prendre un spectre RAMAN ordinaire.

Vient ensuite le spectrographe dont la fente F est placée assez près de la lame correctrice. Dans ce spectrographe se trouvent la lentille, collimatrice C' et les prismes P_1 et P_2 . L'objectif photographique O donne une image du spectre en Φ où est installée la plaque.

A partir de la lentille l_1 les différents objets sont enfermés dans une chambre noire.

Réglage optique et marche expérimentale. — Il faut d'abord s'assurer que l'axe de symétrie du spectrographe est horizontal et que la radiation 4400 Å le traverse au minimum de déviation. On met au point le domaine spectral 4200 — 4700 Å. Cependant la courbure de champ de l'objectif de chambre ne permet pas une mise au point parfaite pour toutes les radiations de ce domaine.

On place en M une source de lumière perpendiculairement à la fente F et on fait pivoter le bâti du spectrographe pour amener le rayon MF au centre de la lentille collimatrice.

On installe ensuite le diaphragme et le biréfringent. On place la lentille l_1 de telle façon que l'image de M se forme en B et l_2 de façon que l'image formée en B tombe sur F.

On vérifie ensuite que les deux faisceaux dédoublés par le biréfringent recouvrent la lentille collimatrice et qu'ils sont systématiquement placés par rapport au plan de sy-

métric horizontal du spectrographe.

On place enfin la lame demi-onde. Pour orienter convenablement celle-ci on fait plusieurs spectres sur une même plaque et on choisit la position pour laquelle on obtient deux spectres d'égale intensité.

Enfin la lampe à vapeur de mercure est placée à une distance convenable pour que son image se forme en M, ce qui ne présente pas une grande difficulté.

Pour vérifier l'exactitude du réglage, on emploie un procédé que MM. CABANNES et ROUSSET appellent la méthode du retour inverse. On place, à l'endroit où doit se former le spectre, une lampe électrique à incandescence. Après être sortis du spectrographe, les rayons provenant de la lampe doivent venir donner en M une double image de la fente F. On examine si cette double image se forme juste à la place de celle de la lampe à vapeur de mercure.

On emploie encore la méthode du retour inverse lorsqu'on veut obtenir un spectre de diffusion. Après avoir allumé la lampe, on place en M la cuve à faces parallèles remplie de benzine. On y plonge horizontalement le tube contenant le corps à examiner et juste à l'endroit où se forme l'image de la fente. Ce tube, identique à celui employé pour le facteur de dépolarisation, est entouré d'étoffe noire dans sa partie coudée et est maintenu par un support.

Tout l'ensemble, cuve et tube à examen, est installé sur une plate-forme qui, par une vis à crémaillère, peut être déplacé horizontalement et verticalement.

On examine sur le diaphragme si le tube est centré. L'image doit, en effet, se trouver au centre de B. On réalise facilement cette condition par le jeu de la plateforme mobile.

Pour éviter la lumière parasite, on protège latéralement le bout du tube avec une petite feuille de clinquant noirci.

On limite le faisceau pénétrant dans la cuve par des papiers noirs convenablement placés.

On met ensuite la plaque (1), en notant si l'on doit faire plusieurs poses, les repères du porte-châssis.

On obtient ainsi deux spectres juxtaposés dont l'étude permet d'établir l'état de polarisation de la lumière de fluorescence et des raies RAMAN.

(1) Nous avons utilisé pour l'obtention des spectres de diffusion et l'étude du facteur de dépolarisation et de la fluorescence, les plaques Fulgur de la maison Guilleminot, de sensibilité 2100 HD pouvant aller à 5000 HD

Les clichés étaient développés pendant 6' à 25° dans un révélateur obtenu de la façon suivante: dissoudre à chaud 35 gr. de carbonate de potasse et 35 gr. de sulfite de sodium anhydre dans 500 d'H²O distillée. Ajouter après refroidissement 2 gr. de métol et 5 gr. d'hydroquinone dissous préalablement dans 500 d'H²O distillée. Ils étaient ensuite fixés dans un bain de composition:

Hyposulfite de sodium	200 gr.
Chlorure d'ammonium	50 gr.
Bisulfite de sodium	50 gr.
Eau distillée	1000 gr.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Nous avons rappelé, à propos des relations entre la constitution chimique des corps et leur fluorescence, les observations de J. CABANNES et les résultats trouvés par MM. CANALS et PEYROT tendant à établir l'influence des fonctions oxygénées, sur la production de ce phénomène.

Nous avons été guidés par la considération précédente pour le choix des corps dont nous devons rechercher les traces de fluorescence. C'est donc pourquoi nos études ont porté sur des liquides ayant de l'oxygène dans leur molécule, cet oxygène étant soit sous forme de carboxyle — COOH (acides) ou oxydrile — O H (alcools) epoxyde (éther) cétone (propanone).

Nous indiquons nos résultats dans un tableau d'ensemble à la fin du chapitre.

Pour chacun d'eux nous donnerons la valeur de 100ρ et celle de la fluorescence relative $2 f/I + i$ qui, nous l'avons dit, ne peut être exacte que si la lumière de fluorescence est dépolarisée et s'il n'y a pas de raies ou bandes RAMAN perturbatrices. Nous nous en sommes assurés par l'obtention de spectres de diffusion en utilisant l'appareil décrit précédemment. Ce mode de faire nous a permis, en outre, de

contrôler qualitativement la présence de fluorescence.

Si nous arrêtons le fond continu de la lampe pour un écran convenable, le spectre de diffusion d'un corps dépend de la nature de celui-ci. Si la substance n'est pas fluorescente, comme c'est le cas pour la benzine purifiée et redistillée dans le vide, on n'obtient dans le spectre de diffusion, avec les raies incidentes, que les raies RAMAN. Si au contraire la substance est plus ou moins fluorescente, on a, en plus du spectre RAMAN, le spectre de fluorescence qui, dans le cas de corps présentant le phénomène avec intensité, peut arriver même à masquer complètement l'effet RAMAN.

Pour mieux mettre en évidence la fluorescence des corps examinés, nous avons ensuite éclairé ceux-ci par de la lumière de Wood, constituée, comme on le sait, par les radiations voisines de 3650 Å.

ACIDES

ACIDE FORMIQUE OU MÉTHANOÏQUE



La purification de ce corps a été relativement facile. La distillation a pu être faite en maintenant le ballon à la température ordinaire. Ce fait provient de ce que, malgré son point d'ébullition assez élevé (101° à la pression ordinaire), il présente une assez grande tension de vapeur.

L'étude du spectre de diffusion nous a montré une lumière de fluorescence dépolarisée et peu intense.

Il nous a donné une valeur de 100ρ égale à 52,8 et qui est presque celle trouvée par KRISHNAN.

La fluorescence relative $2f / I + i$ est faible (0,04).

ACIDE ACÉTIQUE OU ÉTHANOÏQUE CH_3

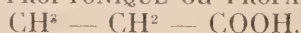


Il a fallu ici chauffer légèrement le ballon. Le point d'ébullition de ce corps est de 118° sous 760 mm. La lumière de la fluorescence est dépolarisée et nous n'avons pas constaté la présence de raies ou bandes RAMAN polarisées et excitées par 3650 Å.

Nous avons trouvé pour ce corps 39,8 comme valeur de 100 ρ . Ce chiffre est notablement inférieur à celui de 47 donné par KRISHNAN et notons ici qu'il semble, à priori, que les valeurs les moins élevées de ρ soient susceptibles d'être considérées comme les meilleures. L'erreur, en défaut, provient en effet, de la présence de poussières et notre procédé de purification n'offre pas cet inconvénient. D'autre part, nos produits distillés comme nous l'avons dit, offrent la certitude d'être chimiquement purs, tout au moins dans la mesure où ils l'étaient à l'origine (1).

Le rapport $2f / I + i$ a pu être évalué à 0,12, c'est à dire trois fois plus élevé que celui de l'acide formique.

ACIDE PROPYONIQUE OU PROPANOÏQUE



La distillation a été un peu moins rapide que pour l'acide acétique à cause de son point d'ébullition un peu plus élevé (141° sous 760 mm.).

Son spectre de diffusion ne nous a montré ni la polarisation de la lumière de fluorescence ni la présence de raies ou bandes Raman perturbatrices.

(1) Les corps que nous avons étudiés proviennent des maisons Kahlbaum et Rhône-Poulenc. Nous en avons recueilli les produits de tête après redistillation.

Cet acide nous a donné 34 comme valeur de 100ρ , chiffre qui ne concorde pas également avec celui de KRISHNAN (41).

Nous avons trouvé comme valeur de la fluorescence relative $2 f/I + i$, 0,19.

ACIDE BUTYRIQUE OU BUTANOÏQUE



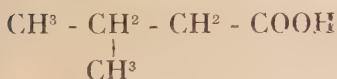
La distillation a été un peu lente. Son point d'ébullition est en effet de 163° de la pression ordinaire.

Il convient de faire les mêmes remarques que précédemment concernant la polarisation de la lumière de fluorescence et des raies ou bandes RAMAN.

Pour KRISHNAN le facteur de dépolarisation de ce corps exprimé en 100ρ est égal à 36. Nous trouvons pour la même mesure 36,8, c'est-à-dire une valeur légèrement supérieure cadrant sans doute avec les erreurs d'expérience. Il est curieux de constater que le chiffre trouvé n'offre pas la dissemblance observée pour les acides acétique et propionique. Devant cette apparente anomalie nous avons recommencé plusieurs fois les mesures et nous avons trouvé des valeurs semblables.

En effet, il ne semble pas que le corps soit impur. Le rapport $2 f/I + i$ est égal à 0,11.

ACIDE ISOBUTYRIQUE OU MÉTHYL 2 PROPANOÏQUE



La distillation a présenté les mêmes caractères que celle de l'acide normal. Le point d'ébullition de ce corps (155° sous 760 mm.) se rapproche beaucoup d'ailleurs de celui du précédent.

Nous n'avons pas observé de polarisation de la lumière de fluorescence ni de bande RAMAN OH.

100 ρ tombent ici brusquement à 21,7.

Le taux de fluorescence relative $2 f/I + i$ a été trouvé égal à 0,12 donc presque équivalent à celui de l'acide butyrique.

ACIDE VALERIQUE OU PENTANOÏQUE $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{COOH}$.

La distillation en a été assez lente. Pour l'activer nous avons installé une résistance chauffante sur la colonne du tube. Le point d'ébullition de ce corps est, en effet, relativement élevé (186° à la pression ordinaire).

On peut faire ici les mêmes remarques concernant la dépolarisation de la lumière de fluorescence et la présence de la bande OH.

Nous avons trouvé 29,5 comme valeur de 100 ρ .

Cet acide se distingue nettement de ses homologues inférieurs que nous avons étudiés, quant à son taux de fluorescence $2 f/I + i$ qui est relativement élevé et égal à 0,24, donc exactement six fois plus élevé que celui de l'acide formique et deux fois environ plus que les autres.

ACIDE ISOVALERIQUE OU MÉTHYL 2 BUTANOÏQUE 4



Le point d'ébullition de ce corps étant de 174° sous 760 mm., il nous a fallu prendre pour sa distillation les mêmes précautions que pour le pentanoïque. Et, comme celui-ci, il présente une lumière de fluorescence dépolarisée. Nous n'avons pas observé non plus de bande RAMAN relative à OH.

Il présente un facteur de dépolarisation un peu moins élevé que celui de l'acide normal. Exprimé toujours en 100 ρ , il est égal à 27,1.

La fluorescence subit, au contraire, une diminution plus prononcée. Nous avons trouvé comme chiffre de sa valeur relative $2 f/I + i$, 0,10.

Nous ne donnons pas pour les trois corps précédents, c'est-à-dire pour les acides isobutyrique, valérique et isovalérique, de référence pour les valeurs de 100ρ . Leurs facteurs de dépolarisation n'ont pas, en effet, été mesurés avant nous, du moins à notre connaissance.

J. CABANNES a étudié la diffusion moléculaire de la lumière dans les acides en C^1 , C^2 , C^3 C^4 à l'état gazeux. Il a obtenu pour 100ρ des valeurs plus faibles que celles trouvées par nous dans les mêmes corps liquides et il a remarqué que le facteur de dépolarisation diminuait de C^1 à C^4 . Nous observons ici un fait identique en étendant la remarque à l'acide valérique. Nous devons, cependant, faire exception pour le butanoïque qui présente une valeur de ρ légèrement supérieure à celle du propanoïque.

La diminution est irrégulière, mais elle est surtout très nette lorsqu'on passe de l'acide formique à l'acide propionique. Comme le facteur de dépolarisation est d'autant plus grand que les molécules sont anisotropes, on peut en conclure que le remplacement de l'H non acide de l'acide formique par des radicaux tels que CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 diminue l'anisotropie optique de la molécule, cette diminution étant en rapport avec le nombre d'atomes de carbone du radical substitué.

On peut constater aussi que les facteurs de dépolarisation des acides isomères sont inférieurs à ceux des acides normaux correspondants, tout au moins pour les corps en C^4 et en C^5 que nous avons étudiés. Pour les acides butyrique et isobutyrique cette différence est relativement considérable puisque 100ρ passent de 36,8 pour le premier à 21,7 pour le second. L'acide isovalérique présente également une valeur de ρ plus faible que celle de l'acide valérique normal mais la différence est moins grande que précédemment.

Quoi qu'il en soit, ces observations semblent constituer une règle générale car le même fait se reproduit pour les alcools ainsi que nous le verrons.

On peut donc faire ici encore une remarque analogue à celle concernant l'augmentation du nombre de carbone des radicaux hydrocarbonés sur le facteur de dépolarisation: l'isomérisie semble diminuer l'anisotropie de la molécule. Rapprochons ce fait de ce que la symétrie de la formule chimique se trouve ainsi détruite.

En résumé, les facteurs de dépolarisation de tous les acides normaux vont en décroissant en exceptant l'acide butyrique. Par contre l'acide isobutyrique a une valeur de 100ρ inférieure à celle de l'acide isovalérique, ce qui s'oppose à l'observation précédente.

Tous les acides que nous avons étudiés présentent, en définitive, une fluorescence faible mais appréciable, le méthanoïque étant celui qui en présente le moins. Ces traces de fluorescence, contrairement aux valeurs de ρ semblent croître approximativement et l'augmentation est surtout manifeste lorsqu'on passe du premier terme aux suivants.

Si nous considérons uniquement les acides normaux, nous voyons que la valeur $2f/I + i$ de ceux-ci croît en passant du corps en C^1 à celui en C^5 . Le pentanoïque présente même une fluorescence relativement importante. Seul l'acide butyrique fait exception, tout comme il se différenciait des autres pour le facteur de dépolarisation.

Pour les acides isomères, il est difficile de tirer des conclusions. Si l'acide isobutyrique a une fluorescence relative à peu près équivalente à celle de l'acide normal et même très légèrement supérieure, l'acide isovalérique, par contre, présente un chiffre notamment plus faible que le valérique.

Tous les corps précédents nous ont donné des spectres de fluorescence sensiblement dépolarisés et s'étendant ap-

proximativement de 4.400 à 4.900 Å. Ils présentent un maximum vers la région 4.700 Å.

Nous avons pu constater la présence de certaines raies Raman dépolarisées. Mais celles-ci étaient surtout excitées par l'indigo et le violet; et leur dépolarisation, que nous n'avons pas exactement mesurée, ne semblait pas, à première vue, très importante.

Nous n'avons pas observé, pour les acides, la bande OH de 3.400 cm^{-1} que nous avons obtenue dans les spectres quelques alcools.

Nous avons systématiquement éclairé les corps précédents par la lumière de Wood. Tous ceux dont il y avait lieu de présumer la fluorescence nous ont donné, pendant le même temps, deux spectres juxtaposés, ce qui permet de conclure d'une façon certaine à la présence de la fluorescence.

Il est vrai que dans le second cas l'intensité était moins grande qu'en lumière totale. On peut croire à un peu de fluorescence excitée par le violet.

ALCOOLS

ALCOOL MÉTHYLIQUE OU MÉTHANOL $\text{CH}_3 - \text{OH}$.

La distillation a pu être faite en maintenant le ballon à la température de la salle. Le point d'ébullition est de 65° à la pression ordinaire.

Nous avons obtenu un spectre de fluorescence dépolarisé et nous avons constaté ici la présence de la bande OH 3.400 cm^{-1} . Cependant celle-ci était très faible par rapport à la lumière de fluorescence. C'est pourquoi nous avons cru pouvoir calculer le rapport $2 f/I + i$.

Nous avons trouvé 6 comme valeur de 100 ρ . Notre chif-

fre est identique à celui trouvé par KRISHNAN et se rapproche beaucoup de celui de GANS (6,25). Il est inférieur à la valeur de MARTIN (7,1) et diffère considérablement de celles données par SWEITZER (10,3) et RAMAN (15,1).

Le taux de fluorescence $2 f/I + i$ est égal à 0,06 et ce chiffre présente, évidemment, une légère erreur par excès.

ALCOOL ÉTHYLIQUE OU ÉTHANOL



La distillation a été presque aussi facile que précédemment ($\text{PE} = 78^\circ$ sous 760 mm.). Le spectre de fluorescence en est dépolarisé et nous avons également observé ici la présence de la bande OH légèrement polarisée. L'importance de cette bande est très faible par rapport à la lumière de fluorescence.

Notre facteur de dépolarisation exprimé en 100ρ est de 6,7. Il est inférieur à ceux de RAMAN (13,1) et de MARTIN (7,8). Par contre il est supérieur à la valeur de KRISHNAN (5,3) et concorde, aux erreurs de mesure près, avec celle de GANS (6,5).

La fluorescence relative $2 f/I + i$ est égale à celle de l'alcool méthylique (0,06) et, tout comme pour ce dernier, elle peut présenter une légère erreur par excès.

ALCOOL PROPYLIQUE OU PROPANOL 1



La distillation a été un peu plus lente que pour les homologues inférieurs. Le point d'ébullition est ici de 97° sous 76 mm.

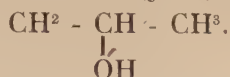
Nous n'obtenons pas, pour ce corps, la bande OH 3400 cm^{-1} .

Le spectre de fluorescence est dépolarisé.

Notre valeur de 100ρ 6,9, est inférieure à celles de MARTIN (8,5) et de GANS (7,8). Elle concorde presque avec celle de KRISHNAN (7,1).

Le rapport $2f/I + i$ a été trouvé égal à 0,03 donc inférieur à ceux des précédents.

ALCOOL ISOPROPYLIQUE OU PROPANOL 2



La distillation est plus rapide que celle de l'acide normal. Le point d'ébullition est d'ailleurs inférieur: 82° à la pression ordinaire.

Le spectre de fluorescence est dépolarisé et la bande OH n'apparaît pas.

KRISHNAN donne, pour ce corps, 5 comme valeur de 100 ρ . Nous trouvons un chiffre absolument identique.

Il est légèrement plus fluorescent que le propanol 1. Le rapport $2f/I + i$ a été trouvé égal à 0,03.

ALCOOL BUTYLIQUE OU BUTANOL

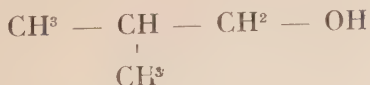


Il faut assez chauffer le ballon pour la distillation (PE=117° sous 760 mm.). Ce corps nous a donné un spectre de fluorescence dépolarisé. La bande OH n'est pas visible.

Notre facteur de dépolarisation exprimé en 100 ρ est de 8,6, valeur inférieure à celle de KRISHNAN (9,3). Ce dernier est le seul auteur ayant fait des mesures sur cet alcool et le propanol 2.

La fluorescence relative $2f/I + i$ est de 0,03.

ALCOOL ISOBUTYLIQUE OU METHYL 2 PROPANOL 3



La vitesse de la distillation est analogue à celle du précé-

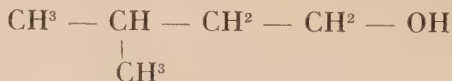
dent. Le point d'ébullition s'en rapproche d'ailleurs beaucoup (108° sous 760 mm.).

Nous avons obtenu un spectre de fluorescence dépolarisé. Nous n'avons pas observé la bande OH RAMAN.

Notre valeur de 100ρ est égale à 6,6; elle est inférieure à celle des auteurs. Le chiffre qui s'en rapproche le plus est celui de KRISHNAN (7,3). Ceux de MARTIN (8,5) et de GANS (9,86) s'en éloignent sensiblement.

Le rapport $2 f/I + i$ a été trouvé égal à 0,04.

ALCOOL ISOAMYLIQUE INACTIF OU MÉTHYL 2 BUTANOL 4



La distillation est légèrement plus lente que précédemment (PE = 131° sous 760 mm.).

La lumière de fluorescence est dépolarisée et, ici encore, nous n'avons pas vu la bande RAMAN relative à OH.

Notre facteur de dépolarisation exprimé en 100ρ est de 8. Cette mesure ne semble pas avoir été faite avant nous.

La fluorescence est très faible. Le rapport $2 f/I + i$ est de 0,03.

Il est curieux de constater la grande différence existant entre les facteurs de dépolarisation des acides et ceux des alcools. Elevé chez les premiers, ρ est très faible chez les seconds. Il semble donc que la présence d'un oxygène doublement lié au carbone communique à la molécule une anisotropie optique très importante.

De même, contrairement à ce qui se passe pour les acides, nous voyons que dans les alcools, l'augmentation du nombre de carbone des radicaux hydrocarbonés amène un accroissement du facteur de dépolarisation. Toutefois, l'accroissement qui se manifeste lorsqu'on passe du premier terme aux suivants n'est pas aussi net que l'était la diminution chez les acides.

Si nous ne considérons que les alcools normaux nous observons, en effet, que 100ρ passent de 6 pour le méthanol à 8,6 pour le butanol, les corps en C^2 et C^3 ayant des valeurs intermédiaires. Par contre, pour les acides, 100ρ passent de 52,8 pour le méthanoïque à 36,8 pour le butanoïque.

L'augmentation du nombre de carbone dans les alcools semblerait donc provoquer une très légère augmentation de l'anisotropie moléculaire.

Si nous considérons, cette fois, les alcools isomères nous constatons que les facteurs de dépolarisation du propanol 2, du méthyl 2 propanol 3 et du méthyl 2 butanol 4, sont respectivement de 5, 6, 6 et 8; donc croissent également de C^3 à C^5 .

Il ne se produit donc pas ici la dissemblance observée pour les acides où les isomères suivent une règle inverse à celle des acides normaux, c'est-à-dire que les valeurs de ρ des premiers croissent, au contraire des seconds.

Les acides isobutyrique et isovalérique avaient un facteur de dépolarisation notamment inférieur à ceux des butanoïque et pentanoïque. Le propanol 2 et le méthyl 2 propanol 3 présentent un phénomène absolument identique vis-à-vis des alcools normaux correspondants. Les molécules des isomères sont donc, encore ici, moins anisotropes que celles des normaux.

Le rapport de $2f/I + i$ croissait approximativement chez les acides. Ici l'inverse se produit.

Cependant, il est nécessaire d'examiner à part les alcools normaux et les isomères.

Pour les premiers, la fluorescence relative diminue de C^1 à C^4 ; cependant le méthanol et l'éthanol en présentent un même taux tandis que le méthanoïque se différencie beaucoup de son homologue supérieur. Le propanol et le butanol 1 ont une fluorescence identique et de moitié inférieure aux deux alcools précédents.

Pour les seconds, le rapport $2 f/I + i$ passe de 0,05 pour l'alcool isopropylique à 0,04 pour l'alcool isobutylique et 0,03 pour l'alcool isoamylique. Il semblerait donc y avoir

D'autre part, l'alcool isopropylique présente 0,05 comme valeur de $2 f/I + i$ tandis que celui-ci n'est que de 0,03 pour le propylique normal. De même, l'alcool isobutylique à une fluorescence relative de 0,04, supérieure au chiffre 0,03 trouvé pour le butanol. On pourrait croire à une augmentation des traces de fluorescence avec l'isomérisation. Mais on ne peut tirer de ces chiffres des conclusions rigoureuses.

Ce qu'il importe de retenir, c'est que les alcools de la série grasse ont une fluorescence très faible et presque négligeable et de beaucoup inférieure à celle des acides organiques, la méthanoïque mis à part.

Il semble donc bien que la présence d'un oxygène doublement lié au carbone influe sur la fluorescence.

Nous avons obtenu pour les alcools des spectres de diffusion peu intenses en comparaison de ceux des acides. D'ailleurs, il nous a fallu des poses plus longues, la fluorescence étant faible, ainsi que la diffusion.

Ici encore la fluorescence présente un maximum vers 4700 Å. La raie OH de 3400 cm^{-1} excitée par 4047 Å n'a été observée que pour le méthanol et l'éthanol.

DIVERS

ALCOOL BENZYLIQUE OU PHENYL METHANOL.



Nous n'avons pas, à dessein, placé l'alcool benzylique parmi les précédents. La distillation de ce corps a été par-

ticulièrement longue et difficile. Son point d'ébullition est, en effet, fort élevé (206° sous 760 mm.) et il présente une viscosité relativement importante. Malgré l'installation d'une résistance chauffante sur la colonne du tube et la partie supérieure du ballon la distillation a demandé plusieurs jours.

Le spectre de fluorescence nous a semblé, à l'œil, légèrement polarisé. En se basant sur les observations de WEIGERT et de F. PERRIN il faut peut-être attribuer ce fait à la viscosité du produit que nous avons mesurée. La viscosité absolue $\mu = Kdt$ de ce corps est de 0,041, chiffre 4 fois plus élevé que celui de l'eau et 5 fois plus que celui de l'acide acétique par exemple (0,009).

Notre valeur de 100 ρ égale à 56,8 est supérieure à celle trouvée par M. PEYROT (50,6). Néanmoins, elle est inférieure à celle de KRISHMAN (62). Nous constatons que le facteur de dépolarisation de cet alcool est bien plus élevé que ceux des alcools de la série grasse. Certainement la présence des doubles liaisons du radical benzénique fait sentir ici son influence : les doubles liaisons augmentant la valeur de ρ .

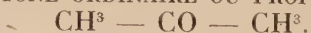
Nous trouvons un taux de fluorescence relative assez élevé. Le rapport $2 f/I + i$ est de 0,18, chiffre qui est de beaucoup supérieur à ceux des alcools alifatiques. Mais cette valeur est incertaine, d'abord à cause de la décomposition possible du corps, la distillation ayant été très longue; et ensuite et surtout à cause de la polarisation constatée.

On peut néanmoins essayer d'évaluer le taux relatif de fluorescence en appliquant la formule que nous avons donnée page 48. L'estimation de $\frac{f}{F}$ sur le spectre de fluo-

rescence est, d'après nous, égal à 0,95, ce qui donne comme

$$\text{valeur de } \frac{I + i}{F + f} = 0,20.$$

ACETONE ORDINAIRE OU PROPANONE



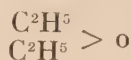
La distillation en a été facile et rapide. Le point d'ébullition est de 56° à la pression ordinaire.

Il nous a donné un spectre de diffusion dépolarisé et il n'y a pas de bandes Raman perturbatrices.

Notre facteur de dépolarisation exprimé en 100ρ est de 18, valeur bien inférieure à celle de KRISHNAN (23,6).

Nous avons pu calculer le rapport $2 f / I + i$ qui est faible et égal à 0,06.

ESTER ETHYLIQUE OU ETHANE-OXY-ETHANE



De tous les corps que nous avons étudiés c'est celui qui a distillé le plus rapidement. On sait d'ailleurs sa grande volatilité (34°9 sous 760 mm.)

Nous avons obtenu un spectre de fluorescence dépolarisé et où n'apparaissent pas de raies ou bandes RAMAN susceptibles de fausser la valeur de $2 f / F + i$.

Nous avons trouvé pour valeur de 100ρ 8,2. Ce chiffre est en accord, si l'on tient compte des erreurs d'expérience, avec ceux de RAMANATHAN et de KRISHNAN (8), de RAMAN (8,3) et de GAMESAN (8,44). Il est un peu inférieur à ceux de GANS (8,87) et de MARTIN (9,13).

Le taux de fluorescence relative $2 f / I + i$ est de 0,03.

EAU.

L'étude de l'eau a donné aux auteurs des résultats contradictoires. SWEITZER a trouvé que, quel que soit le mode de purification, ce corps présentait un taux de fluorescence relative de 0,03.

MM. J. CABANNES et de RIOLS, pour l'étude du spectre RAMAN de l'eau ont utilisé un échantillon distillé simplement dans un appareil en verre ordinaire. Le spectre obtenu ne semblait pas présenter de la fluorescence.

D'autre part, MM. CANALS et PEYROT, après distillation dans le vide, sans ébullition, lui ont trouvé, par le facteur de dépolarisation une fluorescence relative $2 f/I+i$ de 0,17.

Nous avons essayé de reprendre en partie cette étude.

L'eau de départ utilisée était une eau distillée dans un appareil en cuivre.

Dans une première série d'opérations nous avons cherché à obtenir de l'eau simplement bidistillée. Nous nous sommes servis, à cet effet, d'un appareil constitué par un ballon en Pyrex surmonté d'une colonne et communiquant avec un réfrigérant muni d'un prolongement permettant l'écoulement dans un tube à examen cylindrique, en verre, d'assez grand diamètre. Le procédé n'a pas débarrassé le liquide des poussières bien que nous ayons laissé un bon moment passer les vapeurs pour nettoyer toutes les parties de l'appareil. Nous avons alors placé entre le récipient et le réfrigérant un creuset en porcelaine poreuse. Les poussières, bien que plus petites que précédemment, ne nous ont pas moins empêché d'établir le rapport de fluorescence par le facteur de dépolarisation. Elles ne nous ont pas gêné, par contre, pour l'obtention du spectre de diffusion qui présentait un fond de fluorescence faible mais appréciable.

Dans une seconde série d'opérations nous avons redistillé

l'eau sur $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$. Nous n'avons pas pu également mesurer le facteur de dépolarisation à cause de la présence des poussières. Mais, par le spectre de diffusion, nous avons observé une fluorescence plus prononcée qu'avec l'eau simplement bidistillée.

Nous avons ensuite redistillé sur BaO l'eau obtenue précédemment. Le spectre de fluorescence a été plus faible que dans les premiers cas.

Nous avons également distillé l'eau uniquement sur BaO . Le spectre de fluorescence est plus intense que ceux obtenus avec l'eau bidistillée et l'eau distillée sur $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$ et BaO .

Il est, par contre moins intense qu'avec l'échantillon obtenu simplement par distillation en milieu bichromaté acide.

Nous avons eu l'idée de distiller l'eau en présence d'hydroquinone qui est un réducteur et un inhibiteur de la fluorescence. Nous avons obtenu un spectre moins prononcé que dans tous les cas précédents. Mais la fluorescence existait toujours.

Enfin, nous avons redistillé dans le vide et sans ébullition (1) l'eau obtenue par distillations successives sur $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{K}^2 + \text{SO}^4\text{H}^2$ et BaO .

Le spectre de fluorescence est plus faible que tous les précédents.

Dans tous les cas la lumière de fluorescence est dépolarisée.

Nous avons pu observer sur tous les spectres de diffusion

(1) Nous ne nous sommes pas servis ici du mélange acétone-neige carbonique qui provoquerait le bris du tube.

La distillation a été faite avec de la glace comme réfrigérant.

la présence des bandes RAMAN étudiées par MM. CABANNES et DE RIQLS: celles très faibles de $350 - 750 \text{ cm}^{-1}$, de 1650 et surtout la bande très large et plus importante de 3450 cm^{-1} et formée d'un maximum entouré de deux satellites moins intenses. Les trois radiations de cette bande, surtout celle du maximum central, sont polarisées.

Nous avons obtenu, avec le dernier échantillon d'eau, par des mesures visuelles et avec le soleil comme source excitatrice une valeur de 100ρ égale à 8. Ce chiffre concorde avec celui de KRISHNAN (7,9) et est supérieur à celle de MARTIN (6,7). Il est inférieur à ceux donnés par RAMAN (12,5), GANS (12), RAMANATHAN (10), ROCARD (11), SWEITZER (10,9), CANALS et PEYROT (11). Il se peut que notre valeur présente une erreur par défaut, car l'eau attaque vite le verre avec formation de silice colloïdale.

Le taux de fluorescence relative $2 f/I + i$ est de 0,04, chiffre qui se rapproche beaucoup de celui de SWEITZER et cette valeur présente une erreur par suite de la bande OH polarisée.

En résumé on peut dire que l'eau présente de la fluorescence. Mais il semble que celle-ci soit en rapport avec le procédé de purification. La distillation dans le vide de l'eau préalablement distillée sur $\text{Cr}^{2+} \text{O}^{2-} \text{K}^2 + \text{SO}^4 \text{H}^2$ et BaO donnerait le produit le plus pur.

L'eau distillée uniquement en milieu acide est plus fluorescente que celle distillée en milieu alcalin. Peut être l'ionisation intervient-elle. La question mériterait d'être étudiée davantage.

CHAPITRE IV

CONCLUSIONS

En résumé, tous les corps purs que nous avons étudiés : acides gras de C^1 à C^5 , alcools correspondants, alcool benzylique, acétone, éther, eau, présentent de la fluorescence.

Il y a lieu de croire que cette dernière appartient en propre aux molécules des substances, notre procédé de purification débarrassant des poussières et de la fluorescence étrangère.

MM. CABANNES et GAUZIT étudiant la diffusion moléculaire des carbures en C^1 , C^2 , C^3 , C^4 à l'état gazeux ont observé que le méthane et ses homologues supérieurs ne sont pas fluorescents. Ils ont calculé que le rapport $2 f/1 + i$ de ces corps était inférieur à 0,0006.

Or, les corps que nous avons étudiés et qui peuvent être considérés comme des dérivés oxygénés de ces hydrocarbures sont tous fluorescents.

Ces traces de fluorescence paraissent être de proportion variable selon les substances examinées. La plupart présentent le phénomène avec peu d'intensité : les alcools, l'acétone, l'éther, etc....

Les acides, pourtant, se différencient nettement des précédents.

Certains auteurs ont trouvé que le radical $-\text{CH}_3$ augmentait la fluorescence; c'est bien ce que nous observons ici puisque l'acide formique a une fluorescence bien plus faible que l'acide acétique. Mais si un $-\text{CH}_3$ augmente parfois l'intensité du phénomène, il n'en ressort pas, après les autres exemples, que les traces de fluorescence soient proportionnelles au nombre de ces radicaux substitués.

La différence de taux de fluorescence entre les acides et les alcools correspondants nous semblait provenir de la présence d'un oxygène doublement lié. Or, l'acétone présente un rapport $2 f/I + i$ égal à ceux du méthanol et de l'éthanol et de beaucoup inférieur à la valeur moyenne obtenue dans les acides.

L'oxygène doublement lié ne semble donc pas jouer le rôle primordial dans la production du phénomène. Mais son influence semblerait accrue lorsqu'il se trouve dans la molécule en même temps que l'oxydrile. Dans les acides, tout au moins, les groupements $=\text{CO}$ et $-\text{OH}$ n'auraient pas une action antagoniste, contrairement à ce que l'on a prétendu.

Quant à la fonction époxyde elle ne semble pas non plus augmenter la fluorescence: l'éther ordinaire a un rapport $2 f/I + i$ inférieur à celui de l'éthanol dont il est issu.

Il importe surtout de retenir que les acides qui ont deux atomes d'oxygène dans leur molécule sont plus fluorescents que les autres corps étudiés.

Cette observation jointe à d'autres exemples donnés par MM. CANALS et PEYROT semble permettre la confirmation de l'hypothèse selon laquelle la fluorescence serait liée aux fonctions oxygénées; le taux de fluorescence semblant être en rapport avec le nombre de ces fonctions.

L'eau, quel que soit son mode de purification présente toujours des traces de fluorescence dont l'importance est

liée au procédé employé, le meilleur étant celui qui consiste à redistiller dans le vide l'eau préalablement distillée sur $\text{Cr}^{2+} \text{O}^{2-} \text{K}^2 + \text{SO}^4 \text{H}^2$ et BaO .

Il est curieux de constater que la distillation en milieu acide augmente la fluorescence de ce corps, au contraire de la distillation en milieu alcalin.

Il est impossible encore de tirer de nos observations des conclusions rigoureuses et définitives. Sans doute faut-il multiplier les exemples et les approfondir beaucoup plus que nous ne l'avons fait, pour pouvoir déterminer d'une façon certaine et par des lois simples, les relations entre la fluorescence et la constitution chimique.

Nous ne pouvons ici que laisser entrevoir l'étendue et l'intérêt que présente ce problème encore si complexe et dont l'étude mérite, à coup sûr, d'être poursuivie.

BIBLIOGRAPHIE

- ANDANT (A.). — Quelques relations entre la constitution chimique, l'absorption et la fluorescence des alcaloïdes. C. R. t. 189; p. 98 (1929).
- ANDANT (A.). — Etude des alcaloïdes. Thèse doc. Univers. Pharmacie, Paris (1929).
- BAYLE (E.). et FABRE (R.). — Recherches sur la fluorescence de quelques corps organiques. C.R. t. 178 p. 1.895 (1924).
- BAYLE (E.) et FABRE (R.). — Etude de la fluorescence des alcaloïdes du groupe de l'isoquinoléine et de la tétrahydroisoquinoléine, papavérine et narcotine hydrastine et leurs produits de dédoublement. C.R. t. 178, p. 2.181 (1924).
- BAYLE (E.) et GEORGE (H.). — Définition spectrométrique des couleurs de fluorescence. C.R. t. 178, p. 1.895 (1924).
- BOUCHARD (J.). — Influence du solvant sur la loi de variation du pouvoir fluorescent de certaines matières colorantes en fonctions de la concentration de leur solution. C. R. t. 198, p. 649 (1934).
- CABANNES (J.). et CAUZIT. — La diffusion moléculaire de la lumière par le méthane et ses homologues gazeux. *Journ. de Phys. et le Rad.*, série VI, t. VI, n° 6, p. 193 (juin 1925).
- CABANNES (J.) et GRANIER (J.). — Dépolarisation de la lumière diffusée par quelques substances organiques. C. R., t. 182, p. 885 (1926).
- CABANNES (J.). — La diffusion moléculaire de la lumière. *Presses Universitaires de France*, édit. (1929).
- CABANNES (J.). — Anisotropie des molécules. Effet Raman. Herman, édit., Paris (1930).
- CABANNES (J.) et ROUSSET. — Recherches expérimentales sur la dépolarisation des raies Raman dans les spectres de diffusion des liquides. *Ann. de Phys.*, X^e série, t. XIX, p. 233 à 245 (mars 1933).
- CABANNES et DE RIOLS. — Sur le spectre Raman de l'eau. C. R., t. 198, p. 30 (1934).
- CAHEN (Mlle). — Recherches sur le taux de polarisation de la lu-

- mière de fluorescence. *Journ. Chim. Phys.*, n° 30, p. 420, 1933.
- CANALS (E.), CAUQUIL (Mlle) et PEYROT (R.). — La diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides. *C. R.* t. 198, p. 471. (1934).
- CANALS (E.), PERROTET (Mlle) et PEYROT (P.). — Sur la fluorescence des sels de quinine. *Bul. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 2, n° 1, p. 21 (janvir 1935).
- CANALS (E.) et PEYROT (P.). — La diffusion moléculaire de la lumière dans les liquides fluorescents. *C. R.*, t. 198, p. 746 et 1992 (1934).
- CANALS (E.) et PEYROT (P.). — Sur la fluorescence des corps purs. *Bul. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 2, n° 7, p. 1098 (juillet 1935).
- CANALS (E.) et PEYROT (P.). — Le facteur de dépolariation de la lumière diffusée par les liquides. Son utilisation en chimie. *Journ. de Pharm. et de Chimie*, 8^e série, t. XXII, p. 364. (octobre 1935).
- CANALS (E.), PEYROT (P.), NOEL (R.). — Sur la fluorescence des corps purs. *Bul. Soc. Chim.*, 5^e série, t. 2, n° 12, p. 2085 (1935).
- CANALS (E.), PEYROT (P.), et NOEL (R.). — Sur la fluorescence des corps purs. *C. R.* t. 201, p. 208, juillet 1935.
- CAUCHOIX (Mlle) — Fluorescence des solutions. Variation de la polarisation avec la concentration des solutions. Influence d'un colorant non fluorescent. *Journ. Chim. Phys.*, n° 27, p. 336 (1930).
- DAURE (P.). — Contribution à l'étude expérimentale de l'effet Raman. *Thèse doct. Sciences, Paris* (1929).
- DAURE (P.). — Introduction à l'étude de l'effet Raman. *Rev. d'optique théorique et expérimentale*, p. 31 (1933).
- DONZELOT (P.). — Les applications des phénomènes de fluorescence aux sciences pharmacologiques. *Bul. Doct. Pharm.*, p. 161 (1932).
- FABRE (R.). — Sur le dosage spectrophotométrique des corps fluorescents. *Bul. Soc. Chim.*, n° 37, p. 1309 (1925)
- FABRE (R.). — Conférence sur la fluorescence. *Bul. Soc. Pharm., Bord.*, p. 178 (1925).
- GUYOT (M.). — Les examens sous les rayons ultra-violetes filtrés. *Ann. Falsif. et Fraudes*, p. 196 (1931) et p. 263 (1932).
- HOLTHOF (W.). — Analyse volumétrique avec indicateurs fluorescents. *Anal. Chim.* 91, p. 263. *Anal. ds Bul. Soc. Chim.*, n° 54, p. 916 (1933).
- KAUFFMANN. — Beziehungen Zwischen physikalischen eigenschaften und chemischer Konstitution. F. Enke Stuttgart (1920) (in Pringsheim).

- MAHEU. — La fluorescence des rhubarbes. *Bull. Soc. Pharm.*, p. 35 et 278 (1928).
- MELLET (R.) et BISCHOFF. — Réactions chimiques et titrages volumétriques en lumière de Wood. *C. R.* 182, p. 1616 (1926).
- MITRA (S.M.) — Studies on the Polarisation of fluorescence. *Ind. Journ. of. Phys.*, n° 8, p. 171 (1933).
- PERRIN (F.). — La désactivation induite des molécules et la théorie des anti-oxygènes. *C. R.*, t. 184, p. 1121 (1927).
- PERRIN (F.). — La fluorescence des solutions. Induction moléculaire. Polarisation et durée d'émission. Photochimie. *Thèse doct. Sciences Paris* (1929).
- PERRIN (F.). — L'association moléculaire et l'optimum de fluorescence des solutions. *C. R.*, t. 192, p. 1727 (1931).
- PERROTET (Mlle S.). — Etude optique de la quinine et de ses sels. *Thèse doct. Univers. Pharm. Montpel.*, p. 103 et 110 (1934).
- PEYROT (P.). — Le facteur de dépolarisation de la lumière diffusée par les liquides. Son application à la mesure des traces de fluorescence. *Thèse Pharm. Sup. Montp.* (1934).
- PRINGSHEIM. — Fluorescenz und phosphorescenz. Springer, édit., Berlin (1928).
- RIPERT. — Quelques perfectionnements à l'observation des phénomènes de fluorescence. *Ann. Falsif. et Fraudes*, p. 459 (1929).
- ROCARD. — Sur la diffusion moléculaire de la lumière par les fluides. *C. R.* t. 179, p. 52 et t. 180, p. 212 (1925).
- SEYWETZ. — Les méthodes nouvelles d'analyse. La lumière de Wood, p. 21 et 55. Baillière, édit. (1934).
- SWETZER. — Light Scattering of aqueous Salt Solutions. Thesis of Doctor of Philosophy. Toronto, 1927.
- TOUSSAINT (R.). — La mesure de la fluorescence avec la cellule photoélectrique. *C. R.*, t. 193, p. 933 (1931).
- VOLMAR (Y.). — Les phénomènes de fluorescence en analyse chimique. Volumétrie par fluorescence. *Arch. de phys. biol.*, n° 6, p. 61 (1927).
- VOLMAR (Y.) et WIDDER (E.). — Acidimétrie et alcalimétrie en présence de quelques indicateurs fluorescents, notamment l'ombelliférone. Conf. faite au 8^e Congrès de Chimie indust. (22-33 juillet 1930).
- WAWILLOW (S. J.). — Die Ausloeschung der Fluorescenz von Farbstoffloesungen bei groszer koncentration. *Zeitsch. fuer Phys.*, n° 3, 750 (1925). (In Pringsheim).
- WEIGERT. — Ueber polarisierte Fluorescenz. *Verh. d. D. Phys. Ges.* n° 3, p. 750 (1925). (In Pringsheim).

TABLE DES MATIERES

AVANT-PROPOS	7
INTRODUCTION	10

PREMIERE PARTIE

DE LA FLUORESCENCE

CHAPITRE I. — Le facteur de dépolarisation de la lumière	
Définition de la fluorescence et loi de Stokes	11
Théorie quantique	12
CHAPITRE II. — Production et mesure de la fluorescence	14
Lumière de Wood	14
Moyens d'utilisation de la lumière de Wood	15
Méthodes spectrométriques	16
Méthode basée sur le facteur de dépolarisation	17
CHAPITRE III. — Influences diverses sur la lumière de fluorescence	22
Influence de la température	18
Les inhibiteurs incolores	19
Fluorescence optimum des solutions	20
CHAPITRE IV. — Spectre et polarisation de la lumière de fluorescence.	22
Spectre de fluorescence	22
Polarisation de la lumière de fluorescence	23
CHAPITRE V. — Applications de la fluorescence	25
Analyse qualitative et quantitative	25
Fluorescence et constitution chimique	27

DEUXIEME PARTIE

FLUORESCENCE DES CORPS PURS

CHAPITRE I — Le facteur de dépolarisation diffusé par les liquides	30
Diffusion moléculaire de la lumière	30

Définition du facteur de dépolarisation . . .	32
Mesure du facteur de dépolarisation	33
Principe	33
Appareils	36
Purification des liquides	38
Marche expérimentale	41
Lecture	43
Précisions de la mesure	44
CHAPITRE II. — Détermination des traces de fluorescence	45
Méthode des écrans complémentaires . . .	45
Méthode du déplacement de l'écran	45
Montage pour l'étude de la dépolarisation de la lumière de fluorescence et des raies Raman	49
Faisceau incident	49
Lumière diffusée à 90°	50
Prisme biréfringent	51
Lame demi-onde	52
Schéma de l'appareil	54
Réglage optique et marche expérimentale	55
CHAPITRE III. — Résultats expérimentaux	58
Acides	59
Alcools	65
Alcool benzylique	70
Acétone	72
Ester	72
Eau	73
CHAPITRE IV. — CONCLUSIONS	77
BIBLIOGRAPHIE —	80

En ma qualité de Censeur de tour,
j'ai lu la Thèse ayant pour titre :

« Sur la fluorescence des
corps purs. »

par M. Roger NOEL

Je pense que la Faculté peut en
permettre l'impression.

Montpellier, le 30 novembre 1935.

A Montpellier, le 7 décembre 1935

CANALS.

Vu

A Montpellier, le 9 décembre 1935.

Le Doyen,
A. ASTRUC.

Vu et permis d'imprimer :

A Montpellier, le 9 décembre 1935.

Le Recteur,
TAILLIART.

